


(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 273 636 A2

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION

(43)

Date of publication:  
08.01.2003 Bulletin 2003/02

(51)

Int Cl.7: C09D 7/00

(21)

Application number: 02254330.0

(22)

Date of filing: 20.06.2002

<div><div>(84)</div><div>Designated Contracting States: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR Designated Extension States: AL LT LV MK RO SI</div></div> <div><div>(30)</div><div>Priority: 20.06.2001 US 299701 20.06.2001 US 306929 09.08.2001 US 311207 12.09.2001 US 318734 26.09.2001 US 325382 09.11.2001 US 337742 07.05.2002 US 377975</div></div>	<div><div>(71)</div><div>Applicant: ROHM AND HAAS COMPANY Philadelphia, Pennsylvania 19106-2399 (US)</div></div> <div><div>(72)</div><div>Inventors:<ul style="list-style-type: none"><li>Bardman, James Keith Green Lane, Pennsylvania 18054 (US)</li><li>Brown, Ward Thomas North Wales, Pennsylvania 19454 (US)</li></ul></div></div> <div><div>(74)</div><div>Representative: Kent, Venetia Katherine Rohm and Haas (UK) Ltd European Operations Patent Dept. Lennig House 2 Mason's Avenue Croydon, CR9 3NB (GB)</div></div>
--	---

(54)

Coating with improved hiding compositions prepared therewith, and processes for the preparation thereof

(57)

A coating containing pigment particles and a polymer matrix is provided. The coating contains pigment particles that have a scattering coefficient with a linear or quasi-linear relationship to the pigment volume concentration of those pigment particles. The coating has improved hiding and is useful as a protective coating or an aesthetic coating on an underlying substrate. Also provided are compositions useful for preparing the coating, including covalently bonded composite particles

and aqueous dispersions containing composite particles. The composite particles each contain a pigment particle with a plurality of polymer particles attached by adsorption on the outer surface of the pigment particle or by covalent bonding to the pigment particle through a coupling agent. Methods to prepare the composite particles and coating compositions containing the composite particles are also provided.

**Description**

**[0001]** This invention relates generally to a coating containing opacifying pigment particles and a polymer matrix. More specifically, the invention relates to such a coating wherein the opacifying pigment particles have a light scattering coefficient with a linear or quasi-linear relationship to the volume concentration of the particles. The invention further relates to a coating wherein the opacifying pigment particles are composite particles, which are inorganic-organic particles containing an opacifying pigment particle with at least one polymer particle attached thereto. This invention still further relates to methods of preparing composite particles, and to a method of preparing coating compositions containing composite particles.

**[0002]** Opacifying pigments provide whiteness, and opacity or "hiding", to opacifying coatings, such as paints. These pigments are present in all coatings that are designed to provide an opaque coating on and concealingly cover an undersurface or substrate surface to which the coating is applied. Opacifying pigments are absent from those coatings that are designed to be clear or transparent. Opacifying pigments are present in opacifying coatings, especially paints. In paints, the opacifying pigment is present irrespective of whether the paint is white or colored. The opacifying pigment of all paints is distinguished from the color specific pigments, also known as tinting agents or colorants, which are additionally present in colored paints. It is the color specific pigments that provide the specific color or tint to non-white paints.

**[0003]** It is desirable that opacifying coatings and paints have a high opacifying capacity so as to enable the coating or paint to completely conceal the undersurface, even if of a sharply contrasting color, while utilizing a minimal application of the coating or paint. It is highly desirable that complete covering of the undersurface is attained with a single application of the coating or paint, having the minimum possible thickness.

**[0004]** Opacifying coating and paint manufacturers have long sought to formulate opacifying coatings and paints having the desired opacity by maximizing the level of hiding for a defined level of opacifying pigment, in an attempt to approach the theoretical maximum hiding capability for a specific opacifying pigment, while minimizing the amount of opacifying pigment actually utilized.

**[0005]** The opacifying capacity or hiding power of an opacifying coating or paint is a measure of the coating's ability to conceal a surface to which the coating is applied. Opacifying capacity is a function of the spacing between the particles of opacifying pigment in the dried applied coating. Opacifying capacity of a coating is maximized when the light scattering capability of the opacifying pigment is maximized. Maximum light scattering efficiency occurs when the opacifying pigment particles have a certain diameter and spacing, so that the light scattering capability of each particle does not interfere with the light scattering capability of its neighboring particles. This condition may occur in coatings containing sufficiently low levels of opacifying pigment such that the individual opacifying pigment particles are isolated from each other. Coatings containing such low levels of opacifying pigment, however, do not provide sufficient whiteness and hiding at typical dried coating thicknesses. Achieving the desired levels of hiding and whiteness typically requires higher levels of opacifying pigment. At these higher levels, a statistical distribution of opacifying pigment particles occurs, which results in at least some of the opacifying pigment particles being in such close proximity to one another that there is a loss of light scattering efficiency due to crowding of the opacifying pigment particles.

**[0006]** Increased hiding efficiency is obtained by reducing the crowding of the opacifying pigment particles and minimizing the formation of clusters of opacifying pigment particles. One method uses polymer particles containing select chemical groups which promote adsorption to the opacifying pigment particle.

**[0007]** For example, U.S. Patent 5,385,960 discloses an aqueous dispersion of composite particles, the composite particles each including a plurality of selected polymeric latex particles adsorbed to a titanium dioxide opacifying pigment particle. The selected polymeric latex particles have dihydrogen phosphate functional groups, which promote adsorption of the selected polymeric latex particles onto the surface of the titanium dioxide particles.

**[0008]** Although these composite particles provide improved hiding, there is still a need to increase the hiding efficiency provided by the opacifying pigment particles, and in particular, to obtain coatings which have hiding values at or near the maximum limit predicted by light scattering theory.

**[0009]** Theoretical hiding efficiency refers to the maximum level of hiding that may be obtained from a defined concentration of pigment particles and is characterized by a linear relationship between the scattering coefficient for the coating and the pigment concentration.

**[0010]** Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) is the most common opacifying pigment utilized in opacifying coatings and paints today. Accordingly, the present invention is described hereinafter in the context of the maximum opacifying capacity for titanium dioxide, which occurs at an optimum particle diameter of from about 200 to about 280 nanometers (nm), and when the particles are spaced apart from each other at distances on the order of a few particle diameters. It is to be understood, however, that the scope of the present invention is not limited to titanium dioxide as the opacifying pigment.

**[0011]** Titanium dioxide is the opacifying pigment of choice of most coatings manufacturers, particularly paint manufacturers, to provide whiteness, and opacity or "hiding", to the final dried coating. Titanium dioxide is, however, typically

the most expensive raw material in a coating formulation. Heretofore, a number of techniques for minimizing the amount of  $\text{TiO}_2$ , while maximizing the level of hiding provided a certain amount of  $\text{TiO}_2$  have been employed, including: (1) using titanium dioxide that has an optimal average particle size and particle size distribution for light scattering; and (2) using titanium dioxide that is well dispersed.

**[0012]** The present invention provides opacifying coatings having hiding values at or near theoretical hiding efficiency. These coatings are characterized as having opacifying pigment particles that have light scattering coefficients with linear or quasi-linear relationships to their pigment volume concentrations. An advantage of the coatings of the present invention is that for a desired level of hiding, these coatings contain lower levels of pigment and/or are applied at lower coat weights than coatings previously known in the art. The use of the coatings of the present invention enables the attainment of increased hiding levels.

**[0013]** According to a first aspect of the present invention, an opacifying coating is provided containing pigment particles having an average particle diameter of up to 1 micron, a surface, and an index of refraction of at least 1.8; and a polymer matrix for at least partially containing the pigment particles; the pigment particles having a light scattering coefficient,  $S$ , described by the equation:

$$S = AV(1 - BV_{\text{eff}}^{1/3})$$

wherein:  $V$  is the pigment volume concentration of the pigment particles and is in the range of 5 to 40;  $V_{\text{eff}}$  is the effective pigment volume concentration of the pigment particles;  $A$  is a constant with a value greater than 0; and  $B$  is a constant with a value in the range of from 0 to 0.15.

**[0014]** A second aspect of the present invention provides a composite particle including a pigment particle and a plurality of polymer particles, each one of the polymer particles containing at least one reacted complementary functional group forming a covalent bond with the pigment particle.

**[0015]** A third aspect of the present invention provides a composite particle including a pigment particle, a first plurality of polymer particles; and a second plurality of reacted coupling agents, such that each one of the reacted coupling agents is covalently bonded to the pigment particle and to a corresponding one of the first plurality of polymer particles.

**[0016]** A fourth aspect of the present invention provides a coating composition including a composite particle containing: a pigment particle, a first plurality of polymer particles, and a second plurality of reacted coupling agents, such that each one of the reacted coupling agents is covalently bonded to the pigment particle and to a corresponding one of the first plurality of polymer particles; and a binder.

**[0017]** A fifth aspect of the present invention provides a method for preparing a composite particle, wherein the composite particle contain a pigment particle and a first plurality of polymer particles attached to the pigment particle, the method including the steps of: admixing the pigment particle and a second plurality of molecules of a coupling agent, wherein each molecule of the coupling agent contains a first functional group for reacting with the pigment particle to form a first covalent bond therewith, and a second functional group for reacting with a complementary functional group to form a second covalent bond; forming a modified pigment particle by reacting or allowing to react the pigment particle and at least a portion of the first functional groups of the second plurality of molecules of the coupling agent, such that the modified pigment particle has a third plurality of molecules of the coupling agent with reacted first functional groups, covalently bonded thereto; admixing the modified pigment particle and the first plurality of polymer particles, each of the first plurality of polymer particles containing the complementary functional group; and forming the composite particle by reacting or allowing to react the second functional group of the third plurality of molecules of the coupling agent and the complementary functional group of the first plurality of polymer particles, forming a covalent bond therebetween, such that at least one of the first plurality of the polymer particles is covalently bonded to one of the third plurality of molecules of the coupling agent.

**[0018]** The second, third, fourth, and fifth aspects of this invention relate, respectively, to covalently bonded composite particles, a coating composition containing the covalently bonded composite particles, and a method of preparing the covalently bonded composite particles.

**[0019]** A sixth aspect of the present invention provides an aqueous polymer dispersion including polymer particles containing polymerized units of phosphorus acid monomer, and having first phosphorus acid groups; and an aqueous medium; such that the aqueous polymer dispersion is substantially free of water soluble polymer having second phosphorus acid groups.

**[0020]** According to a seventh aspect of the present invention, a composite particle dispersion is provided including composite particles, each of which contains a pigment particle having a surface, and a plurality of polymer particles containing polymerized units of phosphorus acid monomer, and having first phosphorus acid groups, wherein the plurality of polymer particles are adsorbed on the surface of the pigment particle; and an aqueous medium; wherein the composite particle dispersion is substantially free of water soluble polymer bearing second phosphorus acid groups and having a molecular weight of at least 40,000.

[0021] The aqueous polymer dispersion of the sixth aspect is suitable for preparing the composite particle composition of the seventh aspect.

[0022] An eighth aspect of the present invention provides a process for forming the composite particle composition of the seventh aspect of the invention. The process includes the steps of: preparing an aqueous composition including pigment particles and polymer particles having first phosphorus acid groups; wherein the polymer particles contain polymerized units of phosphorus acid monomer; and the aqueous composition is substantially free of water soluble polymer bearing second phosphorus acid groups and having a molecular weight of at least 40,000; and permitting the polymer particles to adsorb onto the pigment particles to form the composite particles.

[0023] In a ninth aspect of the present invention, a coating is provided including composite particles; wherein each of the composite particles contains a pigment particle having a surface; and a plurality of polymer particles containing polymerized units of a phosphorus acid monomer and having first phosphorus acid groups, the plurality of polymer particles being adsorbed on the surface of the pigment particle; such that the composite particles are formed by admixing the pigment particles and the plurality of polymer particles in an aqueous medium; wherein the aqueous medium is substantially free of water soluble polymer having second phosphorus acid groups and a molecular weight of at least 40,000.

[0024] The sixth and seventh aspects of the present invention relate to compositions having aqueous mediums substantially free of water soluble polymer having second phosphorus acid groups. The eighth aspect of the present invention relates to a process for preparing the composition of the seventh aspect of the present invention. The ninth aspect relates to a coating prepared from the composition of the seventh aspect.

[0025] A tenth aspect of the present invention provides a process for preparing an aqueous dispersion containing polymer particles containing polymerized units of phosphorus acid monomer, the process including the steps of: adding a phosphorus acid monomer to an aqueous reaction medium; and polymerizing the phosphorus acid monomer at a pH of less than 2 to form the aqueous dispersion of the polymer particles.

[0026] An eleventh aspect of the present invention provides an aqueous dispersion including polymer particles that contain polymerized units of phosphorus acid monomer; wherein the polymer particles are prepared by polymerization of the phosphorus acid monomer in an aqueous reaction medium having a pH of less than 2.

[0027] In a twelfth aspect of the present invention, an aqueous composition is provided containing at least one composite particle that contains a pigment particle having an surface; and a plurality of polymer particles containing units of a phosphorus acid monomer that has been polymerized in an aqueous reaction medium having a pH of less than 2, and wherein the plurality of polymer particles are adsorbed on the surface of the pigment particle.

[0028] FIG. 1 is a plot of light scattering coefficient for a species of pigment, S, as a function of the pigment volume concentration, V. The plot shows the relationship between light scattering coefficient and the pigment volume concentration for coatings having B values of 0, 0.1, 0.15, 0.17, and 0.23.

[0029] As used herein, the term "(meth)acrylate" refers to either acrylate or methacrylate and the term "(meth)acrylic" refers to either acrylic or methacrylic.

[0030] "Glass transition temperature" or " $T_g$ " as used herein, means the temperature at or above which a glassy polymer undergoes segmental motion of the polymer chain. Glass transition temperatures of a polymer are estimated by the Fox equation [*Bulletin of the American Physical Society* 1, 3 Page 123 (1956)], as follows:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g(1)}} + \frac{w_2}{T_{g(2)}}$$

For a copolymer,  $w_1$  and  $w_2$  are the weight fraction of the two co-monomers, and  $T_{g(1)}$  and  $T_{g(2)}$  are the glass transition temperatures, in degrees Kelvin, of the two corresponding homopolymers. For polymers containing three or more monomers, additional terms ( $w_n/T_{g(n)}$ ) are added. Alternatively, the  $T_g$  of a polymer phase is calculated by using the appropriate values for the glass transition temperatures of homopolymers, which are found, for example, in "Polymer Handbook", edited by J. Brandrup and E. H. Immergut, Interscience Publishers. The values of  $T_g$  reported herein are calculated based on the Fox equation.

[0031] As used herein, the term "covalent bond" refers to a bond between two atoms formed by sharing at least one pair of electrons and expressly excludes ionic bonds, hydrogen bonds, bonds formed by adsorption including chemical adsorption and physical adsorption, bonds formed from van der Waals bonds, and dispersion forces.

[0032] As used herein, the term "phosphorus acid group" refers to a phosphorus oxo acid having a POH moiety in which the hydrogen atom is ionizable or to the salt of the phosphorus oxo acid. In its salt or basic form, the phosphorus acid group has a metal ion or an ammonium ion replacing at least one acid proton. Examples of phosphorus acid groups include groups formed from phosphinic acid, phosphonic acid, phosphoric acid, pyrophosphinic acid, pyrophosphoric acid, partial esters thereof, and salts thereof.

[0033] The coating of the present invention has an opacifying pigment contained in a polymer matrix. Optionally, the

coating also contains one or more of extender particles and secondary pigment particles. The opacifying pigment is present as particles that are distributed within the polymer matrix. The opacifying pigment particles provide light scattering sites within the coating. The coating has at least one such opacifying pigment, the particles of which have a scattering coefficient with a linear or quasi-linear relationship to the pigment volume concentration of that pigment.

5 **[0034]** As used hereinafter, the terms "pigment", "type of pigment", "type of pigment particles", and "species of pigment particles" are used to refer to the various embodiments of primary opacifying pigment and particles thereof in the coating according to the present invention.

10 **[0035]** The shape of the pigment particles is not important and can be of any shape provided that the pigment particles scatter photons having wavelengths in the spectral region of from 750 nm to 300 nm, preferably in the visible spectral region of from 700 nm to 380 nm. Suitable shapes for the pigment particles include spherical shapes, such as a regular sphere, an oblate sphere, a prolate sphere, and an irregular sphere; cubic shapes such as a regular cube and a rhombus; plate-like shapes including a flat plate, a concave plate, and a convex plate; and irregular shapes. The pigment particles having spherical shapes preferably have average diameters in the range of from 10 nm to 1 micron, preferably in the range of from 100 nm to 500 nm, and more preferably, in the range of from 200 nm to 300 nm. Pigment particles having nonspherical shapes preferably have average diameters, defined as their maximum dimension, of up to 1 micron, preferably up to 500 nm, and more preferably up to 300 nm. Information about the average diameters of pigment particles is typically provided by pigment particle suppliers.

15 **[0036]** The pigment particles are also characterized as having an index of refraction that is significantly greater than the index of refraction of the polymer matrix. Suitable pigment particles have an index of refraction of at least 1.8, preferably at least 1.9, and more preferably at least 2.0. The indices of refraction for various materials are listed in *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 80<sup>th</sup> Edition*, D.R. Lide, editor, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1999, pages 4-139 to 4-146.

20 **[0037]** The pigment particles alternatively have a uniform composition, or a heterogeneous composition with two or more phases. Certain heterogeneous pigment particles have an inner core and surrounding shell structure wherein one type of pigment particle forms the core and another type of particle forms the shell. The core and shell heterogeneous pigment particles include core/shell particles having a shell completely or incompletely encapsulating the core; core/shell particles having more than one core; dipolar particles; and particles having multiple domains of one phase on the surface of the other phase. Pigment particles, such as titanium dioxide, can have at least one coating of one or more of silica, alumina, and zirconia. For example, certain embodiments of titanium dioxide particles suitable for use in coatings of the present invention have a coating of silica and a coating of alumina.

25 **[0038]** Suitable species of pigment particles include zinc oxide, antimony oxide, zirconium oxide, chromium oxide, iron oxide, lead oxide, zinc sulfide, lithopone, and forms of titanium dioxide such as anatase and rutile. Preferably, the pigment particles are selected from titanium dioxide and lead oxide. More preferably, the pigment particles are selected from rutile titanium dioxide and anatase titanium dioxide. Most preferably, the pigment particles are rutile titanium dioxide. A coating containing two different forms of a material, such as rutile and anatase titanium dioxide, is considered to have two different pigments.

30 **[0039]** In a coating containing two or more pigments, one pigment may have a scattering coefficient with a linear or quasi-linear relationship to the pigment volume concentration of that pigment, while the remaining pigment(s) have scattering coefficient(s) with relationship(s) that are neither linear nor quasi-linear with respect to their respective pigment volume concentration(s). Alternately, a coating may have a first pigment and a second pigment, each pigment having a linear or quasi-linear relationship to its respective pigment volume concentration.

35 **[0040]** The polymer matrix of the coating of the present invention is a continuous medium containing the pigment particles. The polymer matrix is alternatively a homopolymer, a copolymer, an interpenetrating network polymer, and a blend of two or more polymers or copolymers. Suitable polymer matrices include acrylic (co)polymers, vinyl acetate polymers, vinyl/acrylic copolymers, styrene/acrylic copolymers, polyurethanes, polyureas, polyepoxides, polyvinyl chlorides, ethylene/vinyl acetate polymers, styrene/butadiene polymers, polyester polymers, polyethers, and the like, and mixtures thereof. Generally, the polymer matrix provides the coating with properties such as adhesion to a substrate, gloss, abrasion resistance, and barrier properties such as moisture resistance and/or solvent resistance.

40 **[0041]** The polymer matrix is formed from a binder. The binder is a polymer or a pre-polymeric material. The polymer is alternatively provided in a liquid medium such as a solution polymer, an emulsion polymer, or a suspension polymer, or is provided as a solid, such as a polymer powder or an extrusion polymer. The binder may contain reactive groups, which upon formation of a film, crosslink to provide a crosslinked coating.

45 **[0042]** Alternatively, the polymer matrix is formed from a binder containing a polymer having reactive groups and a crosslinking agent which reacts with the reactive groups of the polymer. Conventional crosslinking agents such as, for example, polyaziridine, polyisocyanate, polycarbodiimide, polyepoxide, polyaminoplast, polyalkoxysilane, polyoxazoline, polyamine, and a polyvalent metal compound are used, providing that the crosslinking agent does not inhibit film formation. Typically, from 0 to 25 weight % of the crosslinking agent is used, based on the dry weight of the polymer. In one embodiment, the polymer matrix is formed from a thermoplastic polymer and from 0 to 1 weight % crosslinking

agent, based on dry weight of the thermoplastic polymer. In a second embodiment, the polymer matrix is formed from a polymer having reactive groups and crosslinking agent in the range of from 0.05 to 25 weight %, more preferably in the range of from 0.1 to 20 weight %, and most preferably in the range of from 1 to 10 weight %, based on the dry weight of the polymer.

**[0043]** Polymers suitable as the binder are film forming at or below the application condition of the coating composition used to prepare the coating of this invention. The polymers should have glass transition temperatures in the range of from -60 °C to 80 °C, as calculated by the Fox equation. The coating composition optionally contains coalescents or plasticizers to provide the polymers with effective film formation temperatures at or below the application temperature. The level of optional coalescent is in the range of from 1 weight % to 40 weight %, based on the weight of the polymer solids.

**[0044]** Alternatively, the binder is at least one pre-polymeric material which is cured to form the polymer matrix. A pre-polymeric material is a material which is cured to form a polymer. A coating according to the present invention that is made with a pre-polymeric binder is prepared by applying a coating composition, which contains pigment particles and at least one pre-polymeric material as the binder, onto a substrate and then polymerizing or crosslinking the at least one pre-polymeric material to form the polymer matrix. Examples of pre-polymeric materials are ethylenically unsaturated monomers and oligomers, and two-part crosslinking systems such as compositions containing isocyanate groups and alcohol groups.

**[0045]** The coating of this invention optionally contains extender particles. The extender particles have an index of refraction which is similar to the index of refraction of the polymer matrix, and do not significantly scatter light. Extender particles have an index of refraction of less than 1.8 and typically greater than or equal to 1.3. Extender particles are categorized as small extender particles, which have an average particle diameter of less than or equal to twice the average particle diameter of the pigment particles, and as large extender particles, which have an average particle diameter of greater than twice the average particle diameter of the pigment particles. In coatings containing more than one type of pigment particle having different average particle diameters, extender particles may be a small extender for one type of pigment particles and a large extender for a second type of pigment particles. Suitable extender particles include calcium carbonate, calcium sulfate, barium sulfate, mica, clay, calcined clay, feldspar, nepheline, syenite, wollastonite, diatomaceous earth, alumina silicates, non-film forming polymer particles, aluminum oxide, silica, and talc. Other examples of extenders include solid bead extenders, also known in the art as solid bead pigments, such as polystyrene and polyvinyl chloride beads.

**[0046]** The coating of this invention optionally contains secondary pigment particles. The secondary pigment particles have an index of refraction less than the index of refraction of the polymer matrix. Secondary pigment particles include pigment particles containing air voids, such as polymer particles containing air voids. The air void is characterized as having an index of refraction close to or equal to 1. The air void volume is considered part of the total pigment volume of the coating, while the polymer component is considered to be part of the volume of the extender particles. The index of refraction of the polymer component of the secondary pigment particles is similar to or equal to the index of refraction of the polymer matrix. Secondary pigment particles including microsphere pigments such as polymer particles containing one or more voids and vesiculated polymer particles are disclosed in U.S. Patent 4,427,835; U.S. Patent 4,920,160; U.S. Patent 4,594,363; U.S. Patent 4,469,825; U.S. Patent 4,468,498; U.S. Patent 4,880,842; U.S. Patent 4,985,064; U.S. Patent 5,157,084; U.S. Patent 5,041,464; U.S. Patent 5,036,109; U.S. Patent 5,409,776; and U.S. Patent 5,510,422.

**[0047]** The pigment particles, the extender particles, and the secondary pigment particles are defined herein according to their average particle diameters and indices of refraction as follows:

	Index of Refraction	Average Particle Diameter
Pigment particle	1.8 or greater	1 micron or smaller
small extender particle	1.3 to less than 1.8	twice the average diameter of pigment particle or smaller
large extender particle	1.3 to less than 1.8	greater than twice the average diameter of pigment particle
secondary pigment particle	less than 1.3	1 micron or less

**[0048]** The coating of this invention contains from 5 to 40 volume % pigment particles, preferably from 6 to 30 volume %, and more preferably from 8 to 25 volume %, based on the total volume of the coating. The coating contains from 30 to 95 volume % polymer matrix, preferably from 35 to 90 volume %, and more preferably from 40 to 85 volume %, based on the total volume of the coating. The coating contains from 0 to 70 volume % extender particles, preferably from 0 to 65 volume %, and more preferably from 0 to 60 volume %, based on the total volume of the coating. The coating contains from 0 to 20 volume % secondary pigment particles, preferably from 0 to 17 volume %, and more

preferably from 0 to 15 volume %, based on the total volume of the coating.

**[0049]** The pigment volume concentration (PVC) of each type of pigment particles is the percentage of the volume occupied by the particles of that pigment, based on the total volume of the coating. For a coating containing one or more types of pigment particles, the PVC for a single type of pigment particles,  $V_i$ , is expressed by equation 1a:

$$V_i = 100V_{p,i}/V_c \quad 1a$$

where  $V_{p,i}$  is the volume of that single type of pigment particles and  $V_c$  is the total volume of the coating. The total volume of the coating is the sum of the volumes of all components of the coating including all the pigment particles, the secondary pigment particles, the polymer matrix, the small extender particles, and the large extender particles. The PVC is commonly reported without units or as a percentage. For example, a coating having a pigment occupying 20 volume % of the total volume of the coating has a PVC reported as 20 or 20%.

**[0050]** The effective PVC for a single type of pigment particles is the percentage of the volume occupied by that type of pigment particles, based on the volume of the coating without including the large extender particles. The effective pigment volume concentration for a single type of pigment particles,  $V_{eff,i}$ , is expressed by equation 1b:

$$V_{eff,i} = 100V_{p,i}/(V_c - V_{le}) \quad 1b$$

where  $V_{le}$  is the volume of the large extender particles.

**[0051]** Hiding efficiency provided by a pigment in a coating is calculated from light scattering theory using the model described by Stieg in the *Official Digest*, 31(408), 52 (1959). This model calculates the Kubelka-Munk light scattering coefficient for that pigment,  $S_i$ , as a function of the PVC of the particles of that pigment, according to the equation 2:

$$S_i = A_i V_i (1 - B_i V_{eff,i}^{1/3}) \quad 2$$

where  $A_i$  and  $B_i$  are constants. A coating having a pigment that provides theoretical hiding efficiency for the particles of that pigment, has a light scattering coefficient,  $S_i$ , which is linearly proportional to  $V_i$ . In equation 2, pigment providing theoretical hiding efficiency has a  $B_i$  value equal to zero. Pigment having a light scattering coefficient with a quasi-linear relationship to the pigment volume concentration has a  $B_i$  value in the range of greater than 0 to 0.15, preferably in the range of greater than 0 to 0.14, and more preferably in the range of greater than 0 to 0.12. The scattering coefficient is commonly expressed in units of reciprocal length, such as  $\text{mil}^{-1}$  (1 mil = 25.4 microns).

**[0052]** The value of  $B_i$  for a select type of pigment particles in a coating may be determined by measuring the Y-reflectance values of at least three coatings having constant composition except that the PVCs of the select pigment particles are different. A light scattering coefficient for each coating is calculated from the Y-reflectance value for that coating,  $Y_j$ , using equation 3:

$$S_j = C Y_j / (1 - Y_j)^2 \quad 3$$

where  $C$  is a constant. See, for example, F. W. Billmeyer and R. L. Abrams, *Journal of Paint Technology*, 45(579), page 6-23 (1973). Next, the value of  $B_i$  for the select pigment particles is determined from the light scattering coefficients for the coatings, using equation 4:

$$S_j = A_i V_i (1 - B_i V_{eff,i}^{1/3}) + K \quad 4$$

The parameter  $K$  is a constant and includes the contribution to light scattering in the coating from sources other than the select pigment particles, such as other types of pigment particles, secondary pigment particles, and extender particles.

**[0053]** For example, Y-reflectance values are measured for a series of coatings containing titanium dioxide particles as the pigment particles, at PVCs of 10, 15, and 20. The coatings also contain an acrylic copolymer as the polymer matrix, and calcium carbonate as large extender particles at a volume concentration of 15. In this series of coatings, the volume of the large extender particles remains constant at 15, while the volume of the polymeric matrix is 75, 70, and 65 for the coatings having PVCs of 10, 15, and 20, respectively. The light scattering coefficients for the coatings

are calculated from the Y-reflectance values according to equation 3. Next, values for  $A_i$ ,  $B_i$ , and  $K$  are calculated from the light scattering coefficients according to equation 4.

**[0054]** The coating of this invention contains pigment particles, which are optionally in the form of composite particles. The composite particles each contain a single center pigment particle surrounded by a plurality of polymer particles. The polymer particles are attached to the surface of each pigment particle and minimize contact between adjacent pigment particles. Suitable composite particles include pigment particles having either complete or partial surface coverage of the pigment particle by the polymer particles, provided that the polymer particles sufficiently encapsulate the pigment particles to prevent contact between neighboring pigment particles.

**[0055]** The polymer particles contained in the composite particle typically have a weight average molecular weight,  $M_w$ , of at least 50,000, preferably of at least 250,000, and most preferably of at least 500,000, as measured by gel permeation chromatography. The polymer particles may have an average particle diameter in the range of from 10 nm to 1 micron, preferably in the range of from 75 nm to 500 nm, and more preferably in the range of from 80 nm to 200 nm. However, for composite particles containing titanium dioxide as the pigment particle or other pigment particles of similar size, maximum hiding power is typically obtained with polymer particles having average diameters in the range of from 40 nm to 250 nm, preferably in the range of from 50 nm to 200 nm, and more preferably in the range of from 80 nm to 150 nm. The diameter of the polymer particles is measured by a quasi-elastic light scattering technique.

**[0056]** The glass transition temperature of the polymer particles is typically in the range of from -60 °C to 120 °C. Preferably the polymer particles have glass transition temperatures of at least 20 °C, more preferably at least 35 °C, and most preferably at least 50 °C.

**[0057]** The polymer particles are typically prepared by the addition polymerization of ethylenically unsaturated monomers. The polymer particles are provided with functional groups by polymerizing ethylenically unsaturated monomer that has a functional group or a precursor to a functional group, referred to herein as "first monomer". The first monomer is polymerized to prepare a homopolymer having functional groups, or alternatively, is polymerized in a mixture with at least one other ethylenically unsaturated monomer, referred to herein as "second monomer", to prepare a copolymer having functional groups. Alternatively, the polymer particles are prepared by polymerizing a first monomer having a group which is a precursor to a functional group. After polymerization of the polymer particle, the precursor group is converted to provide a functional group. Examples of precursor groups are alcohol groups, which are oxidized to either aldehyde groups or carboxylic acid groups, or carboxylic acid groups, which are reacted with aziridines to form amine groups.

**[0058]** Suitable first monomers include monomers having isocyanate groups, acetoacetoxy groups, aldehyde groups, epoxide groups, and strong acid groups, such as phosphorus acid groups, or salts of strong acid groups. Suitable second monomers include styrene, butadiene,  $\alpha$ -methyl styrene, vinyl toluene, vinyl naphthalene, ethylene, propylene, vinyl acetate, vinyl versatate, vinyl chloride, vinylidene chloride, acrylonitrile, methacrylonitrile, (meth)acrylamide, various  $C_1$ - $C_{40}$  alkyl esters of (meth)acrylic acid; for example, methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, n-butyl (meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate, cyclohexyl (meth)acrylate, n-octyl (meth)acrylate, n-decyl (meth)acrylate, n-dodecyl (meth)acrylate, tetradecyl (meth)acrylate, lauryl (meth)acrylate, oleyl (meth)acrylate, palmityl (meth)acrylate, and stearyl (meth)acrylate; other (meth)acrylates such as isobornyl (meth)acrylate, benzyl (meth)acrylate, phenyl (meth)acrylate, 2-bromoethyl (meth)acrylate, 2-phenylethyl (meth)acrylate, and 1-naphthyl (meth)acrylate, alkoxyalkyl (meth)acrylate, such as ethoxyethyl (meth)acrylate, mono-, di-, trialkyl esters of ethylenically unsaturated di- and tricarboxylic acids and anhydrides, such as ethyl maleate, dimethyl fumarate, trimethyl aconitate, and ethyl methyl itaconate; and carboxylic acid containing monomers, such as (meth)acrylic acid, itaconic acid, fumaric acid, and maleic acid.

**[0059]** The ethylenically unsaturated monomer alternatively also includes at least one multi-ethylenically unsaturated monomer effective to raise the molecular weight and crosslink the polymer particle. Examples of multi-ethylenically unsaturated monomers include allyl (meth)acrylate, tripropylene glycol di(meth)acrylate, diethylene glycol di(meth)acrylate, ethylene glycol di(meth)acrylate, 1,6-hexanediol di(meth)acrylate, 1,3-butylene glycol di(meth)acrylate, polyalkylene glycol di(meth)acrylate, diallyl phthalate, trimethylolpropane tri(meth)acrylate, divinylbenzene, divinyltoluene, trivinylbenzene, and divinyl naphthalene.

**[0060]** Suitable polymer particles containing functional groups include both polymer particles having a single polymer phase and more than one polymer phase. Polymer particles containing two or more phases have various morphologies including, for example, core/shell particles, core sheath particles, core/shell particles with shell phases incompletely encapsulating the core, core/shell particles with a multiplicity of cores, interpenetrating network particles, particles having a dipole morphology in which each phase forms separate but connected lobes, and particles having multiple domains on the surface of another polymer phase. Alternatively, the polymer particle has a nonspherical shape such as an ellipsoid or a rod-like shape. Preferably, the polymer particle is spherical. Polymer particles containing two or more phases may contain the functional groups in one or more phases provided the functional groups are in contact with the exterior of the polymer particle.

**[0061]** The polymer particles are prepared by any process which provides copolymerization of ethylenically unsaturated monomers. Suitable processes include suspension or emulsion polymerization, including for example, the proc-

esses disclosed in U.S. Patent 5,356,968 and U.S. Patent 5,264,530. The polymer particles are also prepared by solution polymerization followed by the conversion of the solution polymer to polymer particles by various methods known in the art. The polymerization process is typically conducted in the presence of water or an organic solvent. Emulsion polymerization techniques for preparing an aqueous dispersion of the polymer particles are well known in the polymer arts, and include multiple stage polymerization processes. Various synthesis adjuvants such as initiators, chain transfer agents, and surfactants are optionally utilized in the polymerization. Preferably, the polymer particles are prepared by aqueous emulsion polymerization.

**[0062]** According to the second and third aspects of the invention, the composite particles have polymer particles that are covalently bonded either directly or indirectly to the surface of the pigment particle. Such a composite particle, referred to herein as a "covalently bonded composite particle", has polymer particles that are directly attached to the pigment particle by a covalent bond between the pigment particle and the polymer particle. Alternatively, the polymer particles are indirectly attached to the pigment particle through a linkage which has a covalent bond with the surface of the pigment particle and a second covalent bond with the polymer particle.

**[0063]** In the second aspect of the invention, the covalent bond with the surface of the pigment particle is formed by reacting polymer particles containing functional groups, referred to herein as "complementary functional groups", that are reactive with the surface of the pigment particle. In this aspect, the reacted complementary functional group forms a covalent bond with the surface of the pigment particle. Alternatively, in the third aspect, the covalently bonded composite particle is formed containing linkages between the pigment particle and the polymer particles. The linkage is from a select coupling agent having a first functional group that reacts to form a covalent bond with the surface of the pigment particle and a second functional group that reacts with the complementary functional group of the polymer particle to form a second covalent bond.

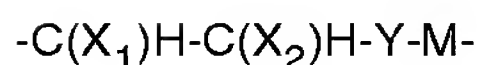
**[0064]** The covalently bonded composite particle is prepared from a pigment particle having a surface containing a substance selected from the group consisting of: metals, metal oxides, sulfides, salts, nonmetals, nonmetal sulfides, nonmetal oxides, and combinations thereof. The surface of the pigment particle is the native surface of the pigment particle. Alternatively, the surface of the pigment particle is a surface having a surface treatment thereon, which surface treatment provides a suitable surface for formation of covalent bonds. The covalent bond is formed with an atom on or at the surface of the pigment particle, including any optional coating or surface treatment. In the presence of water, the surface of the pigment particle typically has hydroxyl groups.

**[0065]** The polymer particles suitable for preparing covalently bonded composite particles have a complementary functional group that is capable of alternatively forming a covalent bond with the pigment particle and with a second functional group of a coupling agent. Suitable complementary functional groups include acetoacetoxy groups, 1,3-dicarbonyl groups, aldehydes, acids, amines, epoxides, isocyanates, thioranes, isothiocyanates, alcohols, carbodiimides, aziridines, haloalkanes, and halophenyls. According to one embodiment, the polymer particles contain, as polymerized units, first monomers selected from isocyanate monomers, such as isocyanato ethyl methacrylate, dimethyl meta-isopropenyl benzyl isocyanate; acetoacetoxy monomers, such as acetoacetoxy ethyl (meth)acrylate; aldehyde monomers, such as acrolein and methacrolein; amine monomers, such as t-butyl aminoethyl (meth)acrylate, dimethyl aminoethyl (meth)acrylate, aminobutyl (meth)acrylate, aminoethyl (meth)acrylate; aminopropyl (meth)acrylate; and oxazolidinoethyl (meth)acrylate; epoxy monomers, such as glycidyl (meth)acrylate; carboxylic acid monomers, such as (meth)acrylic acid, itaconic acid, fumaric acid, maleic acid,  $\beta$ -acryloxypropionic acid, ethacrylic acid,  $\alpha$ -chloroacrylic acid,  $\alpha$ -vinylacrylic acid, crotonic acid,  $\alpha$ -phenylacrylic acid, cinnamic acid, chlorocinnamic acid, and  $\beta$ -styrylacrylic acid; hydroxy containing monomers, such as hydroxyalkyl (meth)acrylates including 2-hydroxyethyl (meth)acrylate and 3-hydroxypropyl (meth)acrylate; halogenated monomers, such as bromopropyl (meth)acrylate; and halomethyl-styrene.

**[0066]** The covalently bonded composite particle is formed by admixing the pigment particle with the polymer particles and reacting or allowing to react the complementary functional group of the polymer particles and the pigment particle. Optionally, the reaction is carried out in the presence of a catalyst. The reacted complementary functional group forms a covalent bond with the pigment particle. A reagent is optionally included to convert the complementary functional groups to more reactive groups. In one embodiment, the covalently bonded composite particles are formed by admixing the dry pigment particles into an aqueous dispersion containing the polymer particles.

**[0067]** In one embodiment, the covalently bonded composite particles are formed by preparing an aqueous dispersion containing the pigment particles and then admixing the aqueous pigment particle dispersion with an aqueous dispersion containing the polymer particles.

**[0068]** The complementary functional group that reacts to form the covalent bond of the composite particle with polymer particles attached to the surface of the pigment particle is selected from an aziridine, an epoxide, and a thiorane. The complementary functional group reacts with hydroxyl or sulfide groups bonded to an atom, M, on the surface of the pigment particle. The polymer particles are attached to the pigment particle by ether or thiol ether bonds. The connecting bonds are represented by the structural formula:



wherein:

$X_1$  is -OH, -SH, or -NH and  $X_2$  is -H; and alternatively

$X_2$  is -OH, -SH, or -NH and  $X_1$  is -H;

Y is O or S; and

M is an atom in the pigment particle and is selected from: Ti, Al, Zr, Si, Zn, Cr, Sn, Fe, C, and Pb.

**[0069]** The group  $-C(X_1)H-C(X_2)H-$  is the reacted complementary functional group attached to the polymer particle.

**[0070]** Alternatively, the covalently bonded composite particle has polymer particles indirectly attached to the surface of the pigment particle through linkages, which are reacted coupling agents, and are bonded to atoms on or at the surface of the pigment particle by bonds selected from: ether bonds, thiol ether bonds, and siloxane ether bonds. The atom on or at the surface of the pigment particle is selected from the group consisting of: Ti, Al, Zr, Si, Zn, Cr, Sn, Fe, C, and Pb. The linkages are also bonded to the polymer particles by at least one group selected from: esters, amides, ethers, urethanes, thiol ethers, amines, and ureidos.

**[0071]** The covalently bonded composite particle having the polymer particles indirectly attached to the surface of the pigment particle through linkages is formed by admixing the pigment particle and a coupling agent. The coupling agent has a first functional group and a second functional group. The first functional group of the coupling agent reacts or is allowed to react with the pigment particle to form a modified pigment particle. The reacted first functional group of the coupling agent first forms a covalent bond with the pigment particle, thereby forming a modified pigment particle. Next, the modified pigment particle is admixed with the polymer particles, and the second functional group of the coupling agent, which is covalently bonded to the pigment particle, and the complementary functional groups of the polymer particle react or are allowed to react to form the covalently bonded composite particle. The reaction of the second functional group of the coupling agent and the complementary functional group of the polymer particle similarly forms a covalent bond. In such an embodiment, the polymer particles are attached to the surface of the pigment particle by linkages, which are molecular chains forming covalent bonds with the surface of the pigment particle and second covalent bonds with the polymer particles. The linkages are formed by the reacted coupling agents.

**[0072]** The coupling agent typically has a molecular weight of less than 10,000, preferably less than 1,000, and most preferably less than 500. The reacted coupling agent has a reacted first functional group that forms a covalent bond with the pigment particle and has a reacted second functional group that forms a covalent bond with the polymer particle. Alternatively, the coupling agent contains more than one first functional group, provided that the coupling agent is bonded to only one pigment particle. Alternatively, the coupling agent also contains more than one second functional group. For example, a coupling agent such as 3-aminopropyl-trimethoxysilane has three trimethoxysilane groups as the first functional groups. This coupling agent is capable of forming one, two, or three covalent bonds with the pigment particle. Similarly, the coupling agent alternatively contains more than one second functional group and is capable of alternatively forming more than one covalent bond with a single polymer particle, or forming multiple individual covalent bonds with two or more polymer particles. Suitable levels of coupling agent to form the composite particle include levels of from 0.1 to 50 equivalents of the second functional group for each equivalent of complementary functional group.

**[0073]** Suitable first functional groups for attaching the coupling agent to the pigment particle include alkoxysilanes, acyloxysilanes, and silanols.

**[0074]** Second functional groups suitable for reaction with the complementary functional groups of the polymer particle include, for example, isocyanates and isothiocyanates, which react with a complementary functional group selected from alcohols, amines, ureas, and anhydrides; aldehyde groups, which react with a complementary functional group selected from acetoacetoxy groups and amines; acetoacetoxy groups, which react with a complementary functional group selected from aldehydes and amines; epoxides, thioranes, and aziridines, which react with a complementary functional group selected from alcohols, carboxylic acids, anhydrides, amines, and mercaptans; carbodiimides, which react with a complementary functional group selected from carboxylic acids, alcohols, amines, and mercaptans; haloalkane and halomethylphenyl groups, which react with a complementary functional group selected from amines and carboxylic acids; amines and thiols, which react with a complementary functional group selected from epoxides, aziridines, thioranes, acetoacetoxy groups, isocyanates, isothiocyanates, and carbodiimides; and carboxylic acids, which react with a complementary functional group selected from epoxides, aziridines, thioranes, and carbodiimides.

**[0075]** Examples of suitable coupling agents include:

aminosilanes, such as 4-aminobutylmethyldiethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyldiethylisopropoxysilane, and 3-aminopropyltrimethoxysilane; epoxysilanes, such as (3-glycidoxypentyl)methyldimethoxysilane and 2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilane; mercaptosilanes, such as (mercaptomethyl)dimethylethoxysilane, 3-mercaptopropyltriisopropoxysilane, and di-4-mercaptobutyldimethoxysilane; (meth)acrylosilanes, such as 3-methacryloxypropyl-

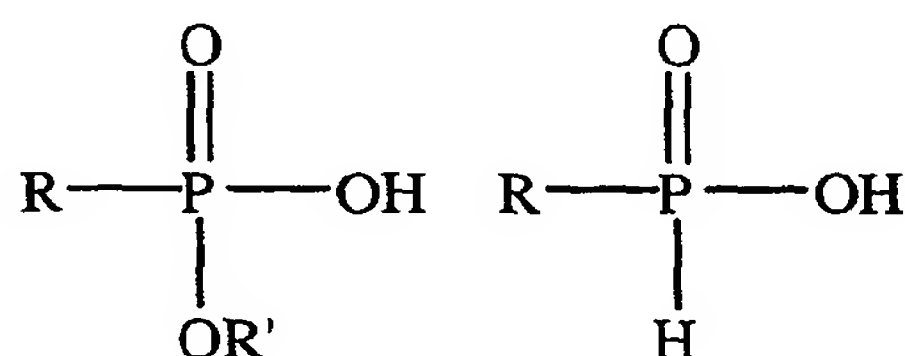
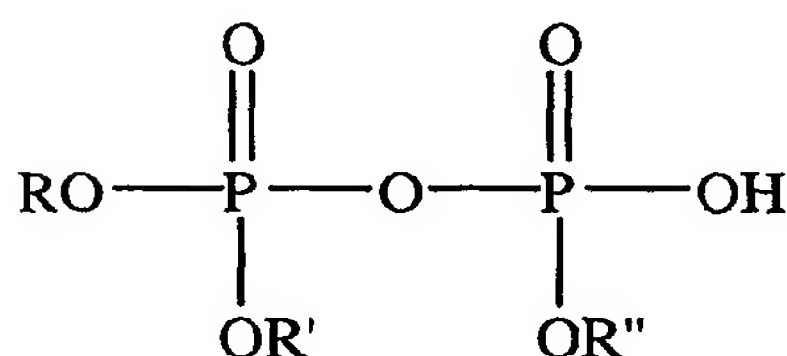
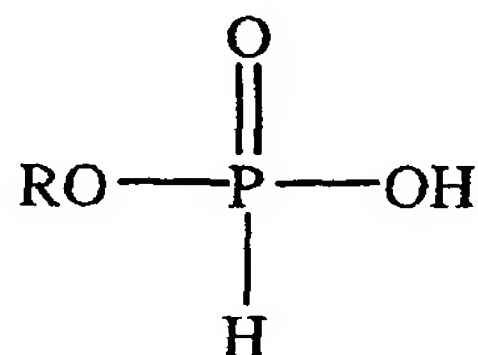
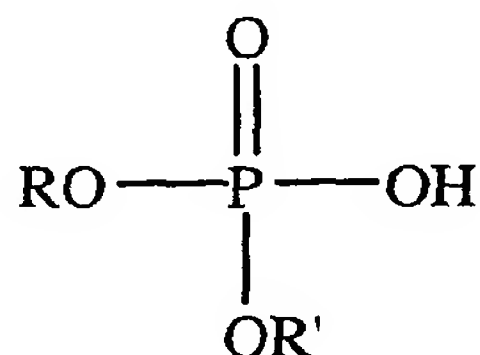
imethylethoxysilane and 3-acryloxypropyltrimethoxysilane; haloalkylsilanes, such as 3-chloropropyltrimethoxysilane, 4-bromobutylmethyldibutoxysilane, and 5-iodohexyldiethylmethoxysilane; iso(thio)cyanatosilanes, such as 3-isocyanatopropyltrimethoxysilane and 3-isothiocyantopropylmethyldimethoxysilane; alcohol-functional silanes, such as 3-hydroxybutylisopropyltrimethoxysilane, bis(2-hydroxyethyl)-3-aminopropyltriethoxysilane; (propyltrimethoxysilane) sulfide terminated poly(hydroxyethylacrylate); halophenylsilanes, such as bromophenyltrimethoxysilane and (2-(iodophenyl)ethyl)ethyldimethoxysilane; halomethylphenylsilanes, such as bis(chloromethylphenyl)dimethoxysilane and bromomethylphenyldimethylisopropoxysilane; carbodiimidesilanes, such as bis(propyltrimethoxysilane)carbodiimide and N-ethyl-N'-(propylethoxydimethoxysilane)-carbodiimide; aldehyde-functional silanes, such as 3-(trimethoxysilyl)propanal and (propyltrimethoxysilane)sulfide terminated methylmethacrylate-acrolein copolymer; and 1,3-diketone functional silanes, such as (3,5-hexandione)triethoxysilane, 3-(trimethoxysilyl)propyl acetoacetate, and (butyltriethoxysilane)sulfide terminated methylmethacrylate-butyl acrylate-acetoacetoxyethyl methacrylate copolymer.

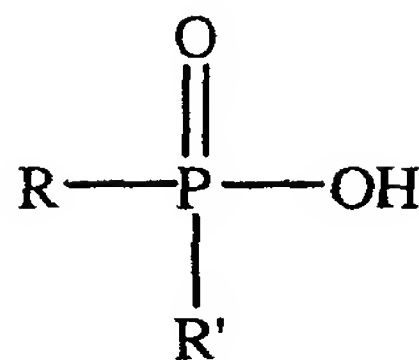
**[0076]** Any one of the group of reactions including the reaction between a suitable complementary functional group and the pigment particle; the reaction between the first functional group and the pigment particle; and the reaction between the second functional group and a suitable complementary functional group, is optionally conducted in the presence of a catalyst. For example, tertiary amines and tin salts are suitable catalysts for the reaction between an isocyanate group as the second functional group and an alcohol as the complementary functional group. The extent of reaction of the first functional group, the second functional group, and the complementary functional group is determined using conventional analytical techniques such as infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy, and ultraviolet-visible spectroscopy.

**[0077]** Composite particles containing adsorbed polymer particles are useful for preparing coatings having theoretical or quasi-theoretical hiding. The polymer particles, which bear phosphorus acid groups or salts of phosphorus acid groups as functional groups, are adsorbed onto the surfaces of the pigment particles. The phosphorus acid groups are pendant to the polymer backbone and are referred to herein as "first phosphorus acid groups". The composite particles containing the polymer particles having first phosphorus acid groups are prepared from select processes and from select compositions.

**[0078]** The polymer particles having first phosphorus acid groups are addition polymers prepared by the polymerization of ethylenically unsaturated monomers including at least one phosphorus acid monomer and optionally, at least one second monomer.

**[0079]** The phosphorus acid monomer contains at least one ethylenic unsaturation and a phosphorus acid group. The phosphorus acid monomer is alternatively in the acid form or as a salt of the phosphorus acid group. Examples of phosphorus acid monomers include:





wherein R is an organic group containing an acryloxy, methacryloxy, or a vinyl group; and R' and R'' are independently selected from H and a second organic group. The second organic group is alternatively saturated or unsaturated.

**[0080]** Suitable phosphorus acid monomers include dihydrogen phosphate-functional monomers such as dihydrogen phosphate esters of an alcohol in which the alcohol also contains a polymerizable vinyl or olefinic group, such as allyl phosphate, mono- or diphosphate of bis(hydroxy-methyl) fumarate or itaconate, derivatives of (meth)acrylic acid esters, such as, for example phosphates of hydroxyalkyl(meth)acrylates including 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, 3-hydroxypropyl (meth)acrylates, and the like. Other suitable phosphorus acid monomers are phosphonate functional monomers, such as are disclosed in WO 99/25780 A1, and include vinyl phosphonic acid, allyl phosphonic acid, 2-acrylamido-2-methylpropanephosphonic acid,

$\alpha$ -phosphonostyrene, 2-methylacrylamido-2-methylpropanephosphonic acid. Further suitable phosphorus acid monomers are 1,2-ethylenically unsaturated (hydroxy)phosphinylalkyl (meth)acrylate monomers, such as are disclosed in U.S. Patent 4,733,005, and include (hydroxy)phosphinylmethyl methacrylate.

**[0081]** Preferred phosphorus acid monomers are dihydrogen phosphate monomers, which include 2-phosphoethyl (meth)acrylate, 2-phosphopropyl (meth)acrylate, 3-phosphopropyl (meth)acrylate, and 3-phospho-2-hydroxypropyl (meth)acrylate.

**[0082]** In one alternative embodiment, the phosphorus acid monomer is treated prior to polymerization to remove impurities such as saturated compounds containing phosphorus acid groups and salts thereof. Examples of saturated compounds containing phosphorus acid groups include inorganic phosphates, phosphoric acid, phosphorous acid, and 2-hydroxy ethyl ester of phosphoric acid, and their salts.

**[0083]** The second monomer is an ethylenically unsaturated monomer that is not a phosphorus acid monomer. Suitable second monomers include styrene, butadiene,  $\alpha$ -methyl styrene, vinyl toluene, vinyl naphthalene, ethylene, propylene, vinyl acetate, vinyl versatate, vinyl chloride, vinylidene chloride, acrylonitrile, methacrylonitrile, (meth)acrylamide, various C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> alkyl esters of (meth)acrylic acid; for example, methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, n-butyl (meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate, cyclohexyl (meth)acrylate, n-octyl (meth)acrylate, n-decyl (meth)acrylate,

n-dodecyl (meth)acrylate, tetradecyl (meth)acrylate, lauryl (meth)acrylate, oleyl (meth)acrylate, palmityl (meth)acrylate, and stearyl (meth)acrylate; other (meth)acrylates such as isobornyl (meth)acrylate, benzyl (meth)acrylate, phenyl (meth)acrylate, 2-bromoethyl (meth)acrylate,

2-phenylethyl (meth)acrylate, and 1-naphthyl (meth)acrylate, alkoxyalkyl (meth)acrylate, such as ethoxyethyl (meth)acrylate, mono-, di-, trialkyl esters of ethylenically unsaturated di- and tricarboxylic acids and anhydrides, such as ethyl maleate, dimethyl fumarate, and ethyl methyl itaconate; and carboxylic acid containing monomers such as (meth)acrylic acid, itaconic acid, fumaric acid, and maleic acid. Alternatively, the second monomer includes at least one multi-ethylenically unsaturated monomer effective to raise the molecular weight and crosslink the polymer particle. Examples of multi-ethylenically unsaturated monomers that are utilizable include allyl (meth)acrylate, tripropylene glycol di(meth)acrylate, diethylene glycol di(meth)acrylate, ethylene glycol di(meth)acrylate, 1,6-hexanediol di(meth)acrylate, 1,3-butylene glycol di(meth)acrylate, polyalkylene glycol di(meth)acrylate, diallyl phthalate, trimethylolpropane tri(meth)acrylate, divinylbenzene, divinyltoluene, trivinylbenzene, and divinyl naphthalene.

**[0084]** The amounts and types of phosphorus acid monomer and second monomer are typically chosen to provide a coating composition with desired properties for the intended application.

**[0085]** The polymer particles having first phosphorus acid groups useful for preparing composite particles, which, in turn, are suitable for use in the coating of this invention, contain, as polymerized units, phosphorus acid monomer at levels in the range of from 0.1 to 10 weight %, preferably from 0.5 to 5 weight %, and more preferably from 1 to 3 weight %, based on the weight of the polymer particles having first phosphorus groups. The polymer particles contain at least one second monomer, as polymerized units, at levels in the range of from 90 to 99.9 weight %, preferably from 95 to 99.5 weight %, and more preferably, from 97 to 99 weight %, based on the weight of the polymer particles.

**[0086]** The polymer particles having first phosphorus acid groups are provided as an aqueous dispersion containing the polymer particles having first phosphorus acid groups dispersed in an aqueous medium. The aqueous medium is characterized as being substantially free of water soluble polymer having phosphorus acid groups. The water soluble polymer having phosphorus acid groups is an addition polymer containing at least two phosphorus acid groups that are alternatively independently located pendant to the backbone of the water soluble polymer and in a terminal position.

As used herein, the phosphorus acid groups of the water soluble polymer having phosphorus acid groups are referred to as "second phosphorus acid groups". Contemplated are compositions in which the first phosphorus acid groups and the second phosphorus acid groups are the same, and compositions in which the first phosphorus acid groups and the second phosphorus acid groups are different. At a pH of 3 and above, the water soluble polymer having phosphorus acid groups is a component of the aqueous medium. The water soluble polymer having phosphorus acid groups is alternatively a homopolymer or a copolymer having a degree of polymerization of at least 2. The weight average molecular weight of the water soluble polymer having phosphorus acid groups is preferably at least 10,000, more preferably at least 25,000, and more preferably at least 40,000, as measured by aqueous gel permeation chromatography using a polyacrylic acid standard. In the aqueous polymer dispersion containing the polymer particles having first phosphorus acid groups, the term "substantially free of water soluble polymer" refers to levels of water soluble polymer having second phosphorus acid groups in the aqueous medium defined by ratios of equivalents of second phosphorus acid groups to equivalents of first phosphorus acid group in the range of less than or equal to 1.5, preferably less than or equal to 1, and more preferably, less than or equal to 0.75. In one embodiment, the lower limit for the level of water soluble polymer having second phosphorus acid groups in the aqueous medium is zero equivalents of second phosphorus acid groups.

**[0087]** Although not wishing to be limited to a particular theory, the inventors believe that the aqueous polymerization of phosphorus acid monomer to prepare an aqueous dispersion containing polymer particles having phosphorus acid groups also results in the formation of water soluble polymer having phosphorus acid groups. In the preparation of formulations containing composite particles from an aqueous dispersion of polymer particles having phosphorus acid groups, the water soluble polymer having phosphorus acid groups has an adverse effect on the hiding properties of coatings containing these composite particles. The water soluble polymer having phosphorus acid groups is believed to cause bridging flocculation of the pigment particles, which leads to a reduction in the hiding efficiency of the pigment particles in the dried coating. Reduction or elimination of the water soluble polymer having phosphorus acid groups allows the preparation of coatings with improved hiding.

**[0088]** The aqueous medium of the polymer dispersion containing polymer particles having first phosphorus acid groups optionally contains co-solvents including water miscible co-solvents such as methanol, ethanol, propanol, acetone ethylene glycol ethyl ethers, propylene glycol propyl ethers and diacetone alcohol; and water immiscible solvents such as propyl acetate, butyl acetate, methyl isoamyl ketone, amyl acetate, diisobutyl ketone, xylene, toluene, butanol, and mineral spirits. In one embodiment, the aqueous polymer dispersion has 0 weight % co-solvent in the aqueous medium and is referred to as "co-solvent-free". Suitable pH values for the aqueous medium are in the range of from 2 to 12.

**[0089]** The aqueous polymer dispersion, containing polymer particles having first phosphorus acid groups, is prepared by various processes including processes that remove the water soluble polymer having phosphorus acid groups from a composition containing the polymer particles having first phosphorus groups, and processes that prepare the polymer particles having first phosphorus groups while minimizing the concomitant formation of the water soluble polymer having phosphorus acid groups.

**[0090]** Various processes are suitable for removing the water soluble polymer having phosphorus acid groups from the aqueous polymer dispersion containing the polymer particles having first phosphorus acid groups. In one process, the polymer particles are phase separated from the aqueous medium and then the aqueous medium, including the water soluble polymer having phosphorus acid groups, is removed. Optionally the polymer particles are washed. Next, the polymer particles are re-dispersed into water. The process is optionally repeated one or more times, as needed, to provide the aqueous polymer dispersion of the sixth aspect of the invention. Other methods to separate the polymer particles from the aqueous medium include filtration and centrifugation. Other processes to remove the water soluble polymer having phosphorus acid groups from the aqueous medium include diafiltration, and contacting the aqueous medium with ion exchange resins and then removing the ion exchange resins.

**[0091]** The tenth aspect of the invention is directed towards a process for forming the aqueous polymer dispersion containing the polymer particles having first phosphorus groups that minimizes the formation of the water soluble polymer having phosphorus acid groups. In this process, the aqueous polymer dispersion containing the polymer particles having first phosphorus acid groups, according to the eleventh aspect of the invention, is prepared by an aqueous polymerization process at low pH. The low pH polymerization process includes the polymerization of phosphorus acid monomer in an aqueous reaction medium having a low pH. Although not wishing to be limited to a particular theory, the inventors believe that in an aqueous reaction medium at low pH, the phosphorus acid monomer is protonated and is less water soluble than at higher pH. Polymerization of the protonated phosphorus acid monomer leads to increased incorporation of the phosphorus acid monomer into the growing polymer particles and a reduction in the formation of the water soluble polymer having phosphorus acid groups in the aqueous reaction medium. As used herein, a low pH is a pH of less than 2, preferably less than or equal to 1.7, and more preferably less than or equal to 1.5. Suitable pH ranges for the low pH polymerization of the phosphorus acid monomer include pH values in the range of from -1 to less than 2, preferably from -1 to less than 1.8, and more preferably from -1 to 1.5. In one embodiment, the phosphorus

acid monomer is polymerized at a pH in the range of from 0 to less than 1.8, preferably in the range of from 0 to 1.7, and more preferably in the range of from 0 to 1.6. The pH of the aqueous reaction medium is adjusted to a low pH by the addition of strong acids, such as sulfuric acid; sulfurous acid; alkyl sulfonic acids, such as methyl sulfonic acid and alkyl ethylene oxide sulfonic acids; aryl sulfonic acids, such as benzenesulfonic acid; dodecyl benzene sulfonic acid; and naphthalene sulfonic acid; sulfamic acid; hydrochloric acid; iodic acid; periodic acid; selenic acid; chromic acid; nitric acid; pyrophosphoric acid; trifluoroacetic acid; dichloroacetic acid; trichloroacetic acid; dihydroxymalic acid; dihydroxytartaric acid; maleic acid; oxalic acid; and trihydroxybenzoic acid. The strong acid is added to the aqueous reaction medium prior to the complete polymerization of the phosphorus acid monomer, including, for example, prior to the addition of the phosphorus acid monomer, during the addition of the phosphorus acid monomer, and both before and during the addition of the phosphorus acid monomer. Alternatively, the strong acid is added to the aqueous reaction medium after the addition of the phosphorus acid monomer, but prior to the polymerization of the phosphorus acid monomer.

**[0092]** The pH of the aqueous reaction medium is determined using a pH meter equipped with electrodes, such as silver chloride electrodes. The pH measurement is alternatively conducted on the aqueous reaction medium in the reaction vessel or is conducted on an aliquot of the aqueous reaction medium that has been removed from the reaction vessel. The pH measurement is made with the tested sample of the aqueous reaction medium at 20 °C. The pH of the aqueous reaction medium is alternatively measured prior to, during, or after the polymerization of the phosphorus acid monomer. A pH measurement after the polymerization of the phosphorus acid monomer is made prior to the addition of substances that change the pH of the aqueous reaction medium.

**[0093]** Suitable aqueous emulsion polymerization processes for preparing the aqueous polymer dispersion containing the polymer particles having first phosphorus acid groups include single and multiple shot batch processes. If desired, a monomer mixture containing the phosphorus acid monomer is prepared and added gradually to the reaction vessel. Optionally, the monomer composition within the reaction vessel is varied during the course of the polymerization, such as by altering the composition of the monomers being fed into the reaction vessel. Optionally, the monomer mixture is pre-emulsified prior to addition to the aqueous reaction medium with the optional addition of surfactant to aid in the pre-emulsification of the monomer mixture. The monomer mixture optionally contains one or more other materials, including water, solvents, defoamers, and strong acids. The aqueous reaction medium optionally includes water miscible solvents, such as methanol, ethanol, propanol, acetone, ethylene glycol ethyl ethers, propylene glycol propyl ethers, and diacetone alcohol; and water immiscible solvents such as propyl acetate, butyl acetate, methyl isoamyl ketone, amyl acetate, diisobutyl ketone, xylene, toluene, butanol, and mineral spirits. Suitable polymerization processes, which include emulsion polymerization and suspension polymerization processes, are conducted as batch, semicontinuous, or continuous processes. Single or multiple stage polymerization techniques are suitable for the low pH process.

**[0094]** Temperatures suitable for the low pH aqueous emulsion polymerization process are in the range of from 20 °C to less than 100 °C, preferably in the range of from 40 °C to 95 °C, and more preferably in the range of from 50 °C to 90 °C. The reaction vessel, containing an initial quantity of water and optionally other synthesis adjuvants, such as surfactants or acid, is typically preheated to a determined temperature prior to the addition of the monomer mixture. Typically, the aqueous reaction medium is agitated to promote mixing. The headspace of the reaction vessel is often flushed with nitrogen or another inert gas to minimize the level of oxygen in the reaction vessel.

**[0095]** The polymerization process for preparing the aqueous polymer dispersion having first phosphorus acid groups, according to the eleventh aspect of the invention, optionally employs a seed polymer emulsion to control the number of particles produced by the aqueous emulsion polymerization, as is known in the art. Suitable seed polymer emulsions include polymer emulsions having average particle diameters in the range of from 10 nm to 60 nm. Alternatively, the seed polymer particles are prepared by adding an initial quantity of a monomer emulsion to the aqueous reaction medium and polymerizing the added monomer. A technique to control the particle size of the polymer particles is by adjusting the initial surfactant charge, as is known in the art.

**[0096]** A polymerization initiator is typically added to the aqueous reaction medium to initiate polymerization of the ethylenically unsaturated monomers. The polymerization initiator can be added at any time, prior to the addition of the phosphorus acid monomer, after the addition of the phosphorus acid monomer, and during the addition of the phosphorus acid monomer. Examples of suitable polymerization initiators include polymerization initiators that thermally decompose at the polymerization temperature to generate free radicals. Examples include both water-soluble and water-insoluble species. Examples of suitable free radical-generating initiators include persulfates, such as ammonium and alkali metal (potassium, sodium, and lithium) persulfate; azo compounds, such as 2,2'-azobis(isobutyronitrile), 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile), and t-butyl azocyanocyclohexane; hydroperoxides, such as t-butyl hydroperoxide and cumene hydroperoxide; peroxides, such as benzoyl peroxide, caprylyl peroxide, di-t-butyl peroxide, ethyl 3,3'-di-(t-butylperoxy) butyrate, ethyl 3,3'-di-(t-amylperoxy) butyrate, t-amylperoxy-2-ethyl hexanoate, and t-butylperoxy pivalate; peresters, such as t-butyl peracetate, t-butyl perphthalate, and t-butyl perbenzoate; as well as percarbonates, such as di(1-cyano-1-methylethyl)peroxy dicarbonate; and perphos-

phates.

**[0097]** Polymerization initiators are used alone, and alternatively, as the oxidizing component of a redox system, which also includes a reducing component, such as an acid selected from the group consisting of: ascorbic acid, malic acid, glycolic acid, oxalic acid, lactic acid, and thioglycolic acid; an alkali metal sulfite, more specifically a hydrosulfite, such as sodium hydrosulfite; a hyposulfite, such as potassium hyposulfite; and a metabisulfite, such as potassium metabisulfite; and sodium formaldehyde sulfoxylate.

**[0098]** Suitable levels of initiator and the optional reducing component include proportions of from 0.001% to 5% each, based on the weight of the monomers in the monomer mixture to be polymerized. Accelerators such as chloride and sulfate salts of cobalt, iron, nickel, and copper are generally used in small amounts. Examples of redox catalyst systems include t-butyl hydroperoxide/sodium formaldehyde sulfoxylate/Fe(II), and ammonium persulfate/sodium bisulfite/sodium hydrosulfite/Fe(II).

**[0099]** Chain transfer agents are optionally added to the aqueous reaction medium to control molecular weight of the polymer particle. Examples of chain transfer agents include mercaptans, polymercaptans, and polyhalogen compounds. Examples of suitable chain transfer agents include alkyl mercaptans, such as ethyl mercaptan, n-propyl mercaptan, n-butyl mercaptan, isobutyl mercaptan, t-amyl mercaptan, n-hexyl mercaptan, cyclohexyl mercaptan, n-octyl mercaptan, n-decyl mercaptan, n-dodecyl mercaptan; 3-mercaptopropionic acid; 2-hydroxyethyl mercaptan; alcohols, such as isopropanol, isobutanol, lauryl alcohol, and t-octyl alcohol; and halogenated compounds, such as carbon tetrachloride, tetrachloroethylene, and trichlorobromoethane. Generally from 0 to 10 % by weight, based on the weight of the monomers in the monomer mixture, is used to prepare the polymer particles. Other techniques for controlling molecular weight, known in the art, include selecting the ratio of the initiator to total monomer amount.

**[0100]** Catalyst and/or chain transfer agent are optionally dissolved or dispersed in separate or the same fluid medium, and gradually added to the polymerization vessel. Monomer, either neat, dissolved, or dispersed in a fluid medium, is optionally added simultaneously with the catalyst and/or the chain transfer agent. Amounts of initiator and/or catalyst are optionally added to the aqueous reaction medium to "chase" residual monomer after polymerization has been substantially completed, so as to polymerize the residual monomer, as is well known in the polymerization arts.

**[0101]** The aqueous reaction medium typically contains surfactant to stabilize the growing polymer particles during polymerization and to discourage aggregation of the polymer particles in the resulting aqueous polymer dispersion. One or more surfactants, including anionic and nonionic surfactants, and mixtures thereof, is commonly used. Many examples of surfactants suitable for emulsion polymerization are given in McCutcheon's Detergents and Emulsifiers (MC Publishing Co. Glen Rock, NF), published annually. Other types of stabilizing agents, such as protective colloids, are optionally used. However, it is preferred that the amount and type of stabilizing surfactant or other type of stabilizing agent employed during the polymerization reaction be selected so that residual stabilizing agent in the resulting aqueous polymer dispersion does not significantly interfere with the properties of the aqueous polymer dispersion, the properties of compositions including the aqueous polymer dispersion, or articles prepared from the aqueous polymer dispersion.

**[0102]** Suitable anionic surfactants include, for example, alkali fatty alcohol sulfates, such as sodium lauryl sulfate; arylalkyl sulfonates, such as potassium isopropylbenzene sulfonate; alkali alkyl sulfosuccinates, such as sodium octyl sulfosuccinate; and alkali arylalkylpolyethoxyethanol sulfates or sulfonates, such as sodium octyl phenoxy polyethoxyethyl sulfate, having 1 to 5 oxyethylene units. Suitable nonionic surfactants include, for example, alkyl phenoxy polyethoxy ethanols having alkyl groups of from 7 to 18 carbon atoms and from 6 to 60 oxyethylene units, such as, for example, heptyl phenoxy polyethoxyethanols; ethylene oxide derivatives of long chained carboxylic acids, such as lauric acid, myristic acid, palmitic acid, oleic acid, or mixtures of acids, such as those found in tall oil, containing from 6 to 60 oxyethylene units; ethylene oxide condensates of long chained alcohols such as octyl, decyl, lauryl, or cetyl alcohols, containing from 6 to 60 oxyethylene units; ethylene oxide condensates of long chain or branched chain amines, such as dodecyl amine, hexadecyl amine, and octadecyl amine, containing from 6 to 60 oxyethylene units; and block copolymers of ethylene oxide sections combined with one or more hydrophobic propylene oxide sections. High molecular weight polymers, such as hydroxyethyl cellulose, methyl cellulose, and polyvinyl alcohol, are also usable.

**[0103]** The low pH polymerization process is suitable for preparing polymer particles having first phosphorus acid groups with average diameters in the range of from 10 nm to 1000 nm, preferably in the range of from 20 nm to 700 nm, and more preferably in the range of from 60 nm to 500 nm. The low pH polymerization process of this invention is suitable for preparing polymer particles having first phosphorus acid groups with molecular weights of at least 10,000, preferably at least 50,000, and more preferably at least 100,000.

**[0104]** Suitable solids ranges for the aqueous dispersion prepared by the low pH polymerization process of this invention include from 10 to 70 weight % polymer particles having first phosphorus acid groups, based on the weight of the aqueous dispersion. After polymerization, the pH of the aqueous dispersion is typically adjusted to a pH in the range of from 3 to 10.

**[0105]** Suitable applications of the aqueous polymer dispersion containing polymer particles having first phosphorus

acid groups dispersed in an aqueous medium, wherein the aqueous medium is substantially free of water soluble polymer having second phosphorus acid groups, include paper coatings; architectural coatings, such as interior and exterior house paints, wood coatings and metal coatings; coatings for leather; binders and coatings for textiles and nonwovens; adhesives; and traffic paints such as those paints used to mark roads, pavements, and runways.

**[0106]** The seventh aspect of the present invention is related to a composite particle composition prepared from the aqueous polymer dispersion containing polymer particles having first phosphorus acid groups. The composite particle composition contains composite particles dispersed in an aqueous medium. The aqueous medium is substantially free of water soluble polymer having second phosphorus acid groups and having select molecular weights. In this composite particle composition, the composite particles are formed in an aqueous medium substantially free of water soluble polymer having second phosphorus acid groups and a weight average molecular weight of at least 40,000, preferably at least 50,000, and more preferably at least 70,000.

**[0107]** Low pH aqueous emulsion polymerization of phosphorus acid monomer is a suitable method to prepare the aqueous polymer dispersion containing polymer particles having first phosphorus acid groups, according to the eleventh aspect of the invention, which is useful for preparing a composite particles composition. The low pH polymerization process minimizes the formation of water soluble polymer having second phosphorus acid groups, and particularly, water soluble polymer having second phosphorus acid groups and having a weight average molecular weight of at least 40,000, preferably at least 50,000, and more preferably at least 70,000.

**[0108]** The composite particle composition including the composite particles containing the polymer particles having first phosphorus acid groups and an aqueous medium substantially free of water soluble polymer having second phosphorus acid groups, is prepared by first admixing a first aqueous medium containing a dispersion of pigment particles, the aqueous polymer dispersion containing the polymer particles having first phosphorus acid groups dispersed in a second aqueous medium, and optionally dispersant, wherein the combined aqueous medium formed by mixing the first aqueous medium and the second aqueous medium is substantially free of water soluble polymer having second phosphorus acid groups. Next, the polymer particles having first phosphorus acid groups are allowed sufficient time to adsorb to the pigment particles to form the composite particles. The adsorption of the polymer particles having first phosphorus acid groups to the pigment particles is believed to be spontaneous and will continue until the occurrence of one of the following: the polymer particles having first phosphorus acid groups are completely adsorbed to the surfaces of the pigment particles; the surfaces of the pigment particles are completely covered with polymer particles having first phosphorus acid groups; or an equilibrium is achieved between adsorbed polymer particles having first phosphorus acid groups and polymer particles having first phosphorus acid groups remaining dispersed in the aqueous medium of the composite particle composition. The time required for the completion of adsorption typically depends upon one or more of the following parameters: the pigment particle type, the surface treatment of the pigment particle, dispersant type and concentration, the concentrations of the pigment particles and the polymer particles having first phosphorus acid groups, and temperature. The time required for the complete adsorption of the polymer particles to the pigment particles varies from instantaneously upon admixing of the first aqueous medium and the aqueous polymer dispersion to longer times, which are typically on the order of several hours in duration, such as from 6 to 12 hours, although still longer times of up to days or weeks may be required, depending on the above mentioned parameters. Where very long times are necessary for complete adsorption to occur, the composite particles so formed may be deemed not to be commercially viable. Pre-mixing the aqueous medium containing the pigment particles and the polymer particles having first phosphorus acid groups typically reduces the time for the completion of adsorption. For composites prepared with titanium dioxide particles as the pigment particles, adsorption of the polymer particles having first phosphorus acid groups typically requires 4 to 12 hours for complete adsorption. Low levels of other optional components are permissible in the aqueous medium during the formation of the composite particle, provided these components do not substantially inhibit or substantially interfere with the adsorption of the polymer particle having first phosphorus acid groups to the pigment particle. Examples of other components include co-solvents; wetting agents; defoamers; surfactants; biocides; other copolymers; and other pigments. Preferably the composite particle is formed in an aqueous medium in the absence of other co-polymers and other pigments. Optionally, the composite particle is prepared with levels of dispersant in the range of from 0 to 2 weight %, preferably from 0 to 1 weight %, and more preferably from 0 to 0.5 weight %, based on the weight of the pigment particle. Suitable dispersants include anionic polyelectrolyte dispersants such as co-polymerized maleic acid, co-polymers including co-polymerized acrylic acid, co-polymers including co-polymerized methacrylic acid, and the like; and carboxylic acids containing molecules such as tartaric acid, succinic acid, and citric acid.

**[0109]** In a preferred embodiment, the polymer particles having first phosphorus acid groups are two-phase polymer particles having phosphorus groups in a single polymer phase. The two-phase polymer particles have one polymer phase with a glass transition temperature less than or equal to 40 °C and a second polymer phase with a glass transition temperature greater than 40 °C. The difference between the glass transition temperatures of the two-polymer phases should be at least 10 °C.

**[0110]** In the preparation of composite particles containing the polymer particles having first phosphorus acid groups,

the first aqueous medium, the second aqueous medium, and, optionally, the dispersant, are admixed by adding the first aqueous medium to the second aqueous medium, and alternatively by adding the second aqueous medium to the first aqueous medium. The optional dispersant is added alternatively to the first aqueous medium, the second aqueous medium, and to the mixture of the first aqueous medium and the second aqueous medium. Mixing is typically provided to ensure that the pigment particles and the polymer particles having first phosphorus acid groups are distributed uniformly in the combined aqueous medium. It is preferred that the first aqueous medium containing the pigment particle dispersion or slurry is added to the second aqueous medium containing the polymer particles having first phosphorus acid groups, rather than vice versa, so that situations in which there is a temporary "excess" of pigment particles relative to the polymer particles having first phosphorus acid groups, and the possibility of grit formation through bridging flocculation of the polymer particles having first phosphorus acid groups due to an excess of pigment particles, are avoided.

**[0111]** The select composite particles of the second, third, seventh, and twelfth aspects of the invention are suitable for preparing the coating of the first aspect of the invention. The coating is prepared from a coating composition containing the select composite particles and a binder. The coating composition is typically formed by first preparing the composite particles and then admixing the composite particles with binder. Next, the coating composition is applied onto a substrate and dried or allowed to dry, or cured or allowed to cure, to provide the coating of this invention. In one embodiment, the binder is a second polymer. Alternatively, the second polymer is provided as an aqueous polymer dispersion of second polymer particles. Preferably the aqueous polymer dispersion containing the second polymer particles is prepared by aqueous emulsion polymerization. Suitable second polymers include styrene butadiene polymers, styrene acrylate polymers, (meth)acrylate polymers, polyvinyl chloride polymers, ethylene vinyl acetate polymers, and vinyl acetate polymers. The second polymer particles generally have an average particle diameter in the range of from 20 nm to 1 micron, preferably from 50 nm to 600 nm, and more preferably from 80 nm to 500 nm.

**[0112]** Suitable coating compositions to prepare the coating according to the first aspect of the invention include coating compositions containing composite particles selected from covalently bonded composite particles and composite particles with adsorbed polymer particles having first phosphorus acid groups, in which the composite particles are formed in an aqueous medium substantially free of water soluble polymer having second phosphorus acid groups.

**[0113]** One embodiment provides coating compositions wherein the binder is the polymer particles in the composite particle which coalesce to form the polymer matrix.

**[0114]** In another embodiment, the binder is a prepolymeric material which is an ethylenically unsaturated material selected from an ethylenically unsaturated monomer, an ethylenically unsaturated oligomer, and mixtures thereof. In this embodiment, the coating of this invention is prepared by applying the coating composition onto a substrate and then initiating the polymerization of the ethylenically unsaturated material by exposing the coating composition containing the ethylenically unsaturated material to electromagnetic radiation such as ultraviolet or visible radiation, to ionizing radiation such as gamma rays or X-rays, or electron beam irradiation, or by formulating the coating composition with a chemical initiator. Suitable ethylenically unsaturated materials include monoethylenically unsaturated monomers such as C<sub>1</sub> to C<sub>40</sub> alkyl (meth)acrylates, hydroxyalkyl esters of ethylenically unsaturated carboxylic acids, isobornyl (meth)acrylate, styrene and substituted styrenes, carboxylic acid containing ethylenically unsaturated monomers, vinyl chloride, vinylidene chloride; multi-ethylenically unsaturated monomers such as trimethylolpropane tri(meth)acrylate, trimethylolpropanepropoxylate tri(meth)acrylate, 1,6-hexanediol di(meth)acrylate, 1,3-butylene glycol di(meth)acrylate, ethoxylated bisphenol A di(meth)acrylates, pentaerythritolglycol di(meth)acrylate, pentaerythritol tri(meth)acrylate, tetraethyleneglycol di(meth)acrylate, melamine (meth)acrylate, diethyleneglycol di(meth)acrylate, neopentylglycol di(meth)acrylate, and triethyleneglycol tri(meth)acrylate; and ethylenically unsaturated oligomers such as polyether acrylates, epoxy-acrylates, polyester acrylates and polyurethane acrylates, (meth)acrylated acrylic oligomers fluorinated (meth)acrylated acrylic oligomers, polyamine acrylates; and C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> alkane diol (meth)acrylates.

**[0115]** Acrylates are generally preferred over the corresponding methacrylate as acrylates typically cure at higher speeds. Coating compositions containing an ethylenically unsaturated material as the binder, typically contain a mixture of ethylenically unsaturated monomers or oligomers to provide the desired coating properties.

**[0116]** The coating composition containing ethylenically unsaturated material, which is cured by ultraviolet or visible radiation, preferably includes a photoinitiator in order to initiate the polymerization and to accelerate the speed of the polymerization reaction. Useful photoinitiators are well known in the art and include free radical photoinitiators and cationic photoinitiators. Examples of free radical photoinitiators include benzophenone, 2,2-dialkyl-2-hydroxyacetophenone, 2-methylamino-2-benzyl-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-one, and acyl phosphines. Examples of cationic photoinitiators include aryldiazonium salts; diarylhalonium salts such as diaryliodonium, diarylbromonium, and diarylchloronium salts with complex metal halide anions; triarylsulfonium salts; nitrobenzyl esters; sulfones; and triaryl phosphates. Cure of the coating composition containing ethylenically unsaturated material using ionizing radiation, in particular, electron beam radiation, does not require a photoinitiator although the coating composition optionally contains a photoinitiator. Optionally, the coating composition containing ethylenically unsaturated material is cured in the presence of a chemical initiator such as peroxides or azoisobutyronitrile. These chemical initiators generate radicals which

initiate the polymerization of the ethylenically unsaturated material. The chemical initiators decompose to form radicals at room temperature although an elevated temperature is often employed to achieve a faster rate of cure.

[0117] In one embodiment, the prepolymeric material is a reactive polymer or oligomer having alkoxysilane and/or acyloxysilane groups. The reactive polymer or oligomer is optionally formed from alkoxysilane monomer and/or acyloxysilane monomer with other silicon-free monomers. The prepolymeric material containing the alkoxysilane and/or acyloxysilane groups is crosslinked by a condensation reaction in the presence of moisture and, optionally, a catalyst. Examples of reactive polymers suitable as a prepolymeric material containing alkoxysilane and/or acyloxysilane groups are disclosed in U.S. Patent 4,499,150 and U.S. Patent 4,707,515.

[0118] Alternatively, the prepolymeric material useful as a binder is a two part curing system. The two part curing system includes a first component containing at least two reactive groups and a second component containing at least two complementary reactive groups which are reactive with the reactive groups of the first component. The second component is often referred to as a "curing agent". Suitable two part curing systems include, for example, epoxy resins with a curing agent selected from amine, carboxylic acid, anhydride, mercaptan, and hydroxyl containing curing agents; amino resins with a curing agent selected from hydroxyl, carboxylic acid, and amide containing curing agents; and isocyanate resins with a curing agent selected from hydroxyl, and amine containing curing agents. Suitable isocyanate resins include aliphatic and aromatic isocyanates. Blocked isocyanates are suitable as the isocyanate resin.

[0119] The coating composition containing the two part curing system optionally contains a catalyst to accelerate the crosslinking reaction between the reactive groups and the complementary reactive groups. In another embodiment, the coating is prepared from a powder coating composition. Powder coating compositions are well known in the art and are discussed in *Organic Coatings: Science and Technology, Vol. II*, Z. W. Wicks, Jr., F. N. Jones, and S. P. Pappas, John Wiley & Sons, Inc., 1994, Chap 31. A binder for a powder coating composition such as a thermosetting powder coating composition contains a first component, typically referred to as a primary resin and a second component, typically referred to as a hardener. Suitable binders include epoxy binders crosslinked with a material selected from dicyandiamide, modified dicyandiamide, and trimellitic anhydride hardeners; polyester binders containing hydroxyl and carboxylic acid groups, which are crosslinked with a material selected from triglycidyl isocyanurate, tetra(2-hydroxy-alkyl)bisamide, blocked aliphatic isocyanates, and tetramethoxymethylglycoluril hardeners; acrylic binders containing epoxy groups which are crosslinked with dicarboxylic acids; and acrylic binders containing hydroxyl groups which are crosslinked with blocked isocyanates.

[0120] The coating of this invention is typically prepared by applying a coating composition to a substrate by conventional methods such as, for example, brushing, rolling, drawdown, dipping, with a knife or trowel, curtain coating, and spraying methods such as, for example, air-atomized spray, air-assisted spray, airless spray, high volume low pressure spray, and air-assisted airless spray. The wet coating thickness of the coating composition is typically in the range of from 1 micron to 250 microns. The coating composition is applied onto a substrate as a single coat or multiple coats. Preferably a single coat of the coating composition is applied. The coating is allowed to dry at ambient conditions, such as, for example, at from 0 °C to 35 °C, and in the alternative, dried at elevated temperatures such as, for example, from 35 °C to 150 °C.

[0121] In addition, the coating of this invention optionally includes other components, including without limitation, other polymers, surfactants, other pigments, extenders, dyes, pearlescents, adhesion promoters, crosslinkers, dispersants, defoamers, leveling agents, optical brighteners, ultraviolet stabilizers, absorbing pigments, coalescents, rheology modifiers, preservatives, biocides, and antioxidants.

[0122] The coating of this invention is suitable for application onto various substrates including wood; masonry; cementitious substrates such as concrete, stucco, mortar, and concrete substrates; stone; cellulosic substrates such as paperboard, wallpaper, wall board, and paper; glass; metal; asphalt; leather; plastics such as polyvinyl chloride; and woven and nonwoven material such as cloth, wool, synthetic and natural fibers, and textiles. In addition to providing a coating with improved hiding of the underlying substrate, the coating of this invention is suitable as a protective coating and in the alternative, as an aesthetic coating.

[0123] The coatings of the present invention are useful as architectural coatings, such as interior and exterior paint coatings, including masonry coatings, wood coatings and treatments; floor polishes; maintenance coatings such as metal coatings; paper coatings; and traffic coatings, such as those coatings used to provide markings on roads, pavements, and runways.

[0124] In one embodiment, the coating of this invention is a semi-gloss coating having 20° gloss values in the range of from 10 to 50, 60° gloss values in the range of from 50 to 80, and 85° gloss values in the range of from 80 to 95. The semi-gloss coating optionally contains, on a volume basis, from 9 to 15 % pigment particles, from 0 to 5 % small extender particles, and from 0 to 10% secondary pigment particles.

[0125] In another embodiment, the coating of this invention is a sheen coating having 20° gloss values in the range of from 2 to 10, 60° gloss values in the range of from 10 to 30, and 85° gloss values in the range of from 10 to 30. The sheen coating optionally contains, on a volume basis, from 9 to 15% pigment particles, from 10 to 20% large extender particles, and from 0 to 10% secondary pigment particles.

**[0126]** In another embodiment, the coating of this invention is a flat coating having 20° gloss values in the range of from 0 to 5, 60° gloss values in the range of from 0 to 5, or 85° gloss values of from 0 to 5. The flat coating optionally contains on a volume basis, from 6 to 12% pigment particles, from 25 to 40% large extender particles, and from 0 to 15% secondary pigment particles.

**[0127]** The examples which follow illustrate the several aspects of the composition and the process of the present invention. These examples are intended to aid those skilled in the art in understanding the present invention. The present invention is, however, in no way limited thereby. The abbreviation "g" represents "grams". The abbreviation "mg" represents "milligrams".

#### Method to Determine Value of B for a Species of Pigment Particles in a Coating

**[0128]** The B value for a coating containing a particular species of pigment particles, which are at a pigment volume concentration (PVC) having a value represented by "V" in the coating, where the coating is referred to as "Coating-V", is determined by preparing a series of coatings including coatings having pigment volume concentrations for the species of pigment particles of 0.2V, 0.4V, 0.6V, 0.8V, and V. For those coatings having PVC values that are fractional values of V, the PVC's of any other species of primary pigments and secondary pigments, and the volume concentrations of extenders and dyes are maintained at the same levels as in Coating-V.

**[0129]** The coatings are prepared by combining the components of the coating compositions in the same order using the same method of preparation. All coating compositions have the same volume solids. The coating compositions are applied using a single type of applicator onto Opacity Charts (The Leneta Company, Form 3B) and are allowed to dry or cure under the identical conditions for the same period of time. The Opacity Charts have white and black sections.

**[0130]** The Y-reflectance value for each coating,  $Y_j$ , is measured over both the black and white sections of the chart using a colorimeter, such as a Pacific Scientific Colorguard Colorimeter (supplied by Gardner Ineotec, MD). The thickness of the coating must be large enough so that the Y-values measured over the black and white section of the chart are the same. If the Y-value for Coating-V is less than 0.75, the coating compositions for the series of coatings are tinted with 0.79 kg (1.75 lb) of Supronil™ HK Black Liquid (Clariant AG Corp., RI) per 378.5 liters (100 gallons) of the coating compositions.

**[0131]** The scattering coefficients for each coating,  $S_j$ , are calculated by using the equation  $S=2.578Y_j/(1-Y_j)^2$ , where Y is a number from 0 - 1. The value of B for the Coating-V is calculated by fitting the values of  $S_j$  to equation 4.

#### Determination of the Level of Water Soluble Polymer Having Phosphorus Acid Groups

**[0132]** To a centrifuge tube, 29.0 g of an aqueous polymer dispersion containing polymer particles bearing phosphorus acid groups was added. The sample was centrifuged at 50,000 rotations per minute (rpm) at a temperature of 15 °C for 2 hours. A portion of the serum phase was removed from the sample and dried at room temperature. A stock solution was prepared containing 0.05 g methyl phosphonic acid, 0.10 g ammonia (28%), and 4.85 g deuterated water ( $D_2O$ ). The serum phase solids were dissolved in 1.0 g of the stock solution. The concentration of the water soluble polymer having phosphorus acid groups was determined using phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) by calculating the ratio of the area of the broad peak for the water soluble polymer containing phosphorus acid groups at 4.7 ppm to the area of the peak for methyl phosphonate at 21.6 ppm.

#### Determination of the Level of Phosphorus Groups in the Polymer Particles.

**[0133]** The equivalents of phosphorus acid groups in the polymer particles were determined from the equivalents of phosphorus acid monomer used in the preparation of the polymer particles, minus the equivalents of water soluble polymer having phosphorus acid groups, as determined by phosphorus-31 NMR.

**[0134]** Where the equivalents of phosphorus acid groups used in the preparation of the polymer particles were not known, the equivalents of phosphorus acid groups in the polymer particles were determined by first measuring the total equivalents of phosphorus acid groups in the aqueous polymer dispersion using atomic absorption spectroscopy, and then subtracting the equivalents of water soluble polymer having phosphorus acid groups, as determined by phosphorus-31 NMR.

#### Example 1 - Preparation of Composite Particles with Covalently Bonded Polymer Particles

##### Example 1.1 - Preparation of Composite Particles from Titanium Dioxide Particles and Isocyanate Functional Polymer Particles

**[0135]** Composite particles having covalently bonded polymer particles were prepared by the reaction of isocyanate

functional polymer particles and titanium dioxide particles functionalized with amine groups.

#### Preparation of Isocyanate Functional Polymer Particles

- 5 **[0136]** A 3-liter, four necked round bottom flask was equipped with a paddle stirrer, a thermometer, nitrogen inlet, and a reflux condenser. To the flask was added 1100 g deionized water. The deionized water was heated to a temperature of 85 °C under a nitrogen atmosphere. A mixture of 11.6 g sodium lauryl sulfate (SLS) (28% solids) in 10 g deionized water was added to the flask, followed by a mixture of 3.8 g sodium carbonate in 50 g deionized water. These additions were immediately followed by the addition of a solution of 3.9 g sodium persulfate in 50 g deionized water.
- 10 After the addition of the sodium persulfate solution, a monomer emulsion (ME), which was prepared by mixing 320 g deionized water, 10 g SLS, 492.5 g butyl acrylate, 530.3 g methyl methacrylate, 43.2 g 3-isopropenyl- $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl isocyanate, and 14.0 g methacrylic acid, was added to the flask at a rate of 6 g/minute at a temperature of 85 °C for 30 minutes. After the 30 minutes, the feed rate was increased to 12 grams/minute. When the ME feed was complete, the reaction was held at a temperature of 85 °C for a period of 15 minutes and then the contents of the flask
- 15 was cooled to room temperature and filtered to remove any coagulum. The dispersion containing the isocyanate functional polymer particles had a solids content of 38.5 weight %, an average particle diameter of 85 nm, and a pH of 6.0.

#### Preparation of Functionalized Pigment Particles

- 20 **[0137]** The titanium dioxide particles functionalized with amine groups were prepared by treating titanium dioxide particles with a coupling agent containing alkoxysilane groups as the first functional group and an amine group as the second functional group. The alkoxysilane groups were reacted with the titanium dioxide particles to attach the coupling agent to the titanium dioxide particles with covalent bonds.
- 25 **[0138]** A mixture of 95 g ethanol and 5 g water was placed in a grind pot which was then placed on a Premier Mill dispersator (manufactured by Premier Mill Corp., Reading, PA) equipped with a disk blade. To the grind pot, 400 g TiPure™ R-706 titanium dioxide (TiPure is a trademark of E. I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington, DE) was added with mixing. Next, the mixture was ground at 2000 rpm for a period of 15 minutes to disperse the titanium dioxide particles. The mill speed was decreased to gentle stirring, followed by the addition of 4 g of 3-aminopropyltrimethoxysilane. The mixture was stirred for 1 hour. Next, the mixture was transferred to a plastic bucket and the
- 30 ethanol and water were allowed to evaporate at room temperature to provide titanium dioxide particles functionalized with amine groups as the functionalized pigment particles.
- 35 **[0139]** The functionalized titanium dioxide particles were provided as an aqueous dispersion by first adding 75.0 g of water to a grind pot. Next, 300 g of the functionalized titanium dioxide particles were added to the grind pot with mixing using a Premier Mill dispersator equipped with a disk blade and ground at 2000 rpm for 20 minutes to provide the aqueous dispersion containing functionalized titanium dioxide particles.

#### Preparation of Composite Particles

- 40 **[0140]** Composite particles according to the present invention were prepared by adding dropwise 140 g of the aqueous dispersion containing the functionalized titanium dioxide particles, to 180 g. of the isocyanate functional polymer particle dispersion, with mixing. The resulting composite particle dispersion was placed on a roller for at least 12 hours. The final composite particle dispersion had a solids level of 56.7 weight %. The composite particles contained 61.5 weight % titanium dioxide particles and 38.5 weight % polymer particles.

#### 45 Example 1.2 - Preparation of Composite Particles From Titanium Dioxide Particles and Acetoacetoxy Functional Polymer Particles

- [0141]** Composite particles were prepared by the reaction of acetoacetoxy functional polymer particles and titanium dioxide particles functionalized with aldehyde groups.

#### 50 Preparation of Aldehyde Containing Coupling Agent

- [0142]** A coupling agent containing an alkoxysilane group as the first functional group and an aldehyde group as a second functional group was prepared by first adding 75.0 g butyl acetate to a 250 ml round bottom flask equipped with a reflux condenser, magnetic stirrer, thermocouple, and a nitrogen inlet tube. The contents of the flask was swept with nitrogen and heated to a temperature of 88 °C. Next, a solution of 0.05 g Vazo™ 67 initiator (Vazo is a trademark of E. I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, DE) in 2.5 g butyl acetate was added to the flask. A monomer mixture, which contained 25 g butyl acetate, 12.5 g methyl methacrylate, 12.5 g hydroxyethyl methacrylate, and 0.8 g of 3-mer-

captropopyltrimethoxysilane, was added dropwise to the flask in a 30 minute period. The contents of the flask was allowed to stand for a period of 15 minutes, and then the temperature was increased to 95 °C and maintained at a temperature of 95 °C for 40 minutes. The contents of the flask was then allowed to cool to room temperature and then 55.5 g anhydrous dimethyl sulfoxide was added, followed by the addition of 4.9 g diisopropylcarbodiimide and 1.1 g pyridine-hydrochloric acid dissolved in 5 g dimethylsulfoxide. The contents of the flask was allowed to sit for 72 hours. A white precipitate formed and was removed by filtration. The remaining mixture contained an alkoxysilane terminated co-oligomer of methylmethacrylate and 2-hydroxy acetaldehyde ester of methacrylic acid as an aldehyde functional alkoxysilane coupling agent at 9.8 weight % solids.

#### Preparation of Functionalized Pigment Particles

**[0143]** The titanium dioxide particles functionalized with aldehyde groups were prepared by treating titanium dioxide particles with a coupling agent containing alkoxysilane groups and an aldehyde group. The alkoxysilane groups were reacted with the titanium dioxide particles to attach the coupling agent to the titanium dioxide particles with covalent bonds.

**[0144]** A mixture of 95 g ethanol and 5 g water was placed in a grind pot which was then placed on a Premier Mill dispersator equipped with a disk blade. To the grind pot, 400 g TiPure™ R-706 titanium dioxide (TiPure is a trademark of E. I. DuPont de Nemours and Company) was added with mixing. The mixture was then ground at 2000 rpm for 20 minutes to disperse the titanium dioxide particles. Next, 80 g of the aldehyde functional alkoxysilane coupling agent was added, followed by the addition of 3 drops of hydrochloric acid. The mixture was ground for an additional 5 minutes. The mill speed was decreased to gentle stirring and the mixture was stirred for 25 minutes. The mixture was transferred to a plastic bucket and the ethanol and water were allowed to evaporate at room temperature to provide titanium dioxide particles functionalized with aldehyde groups as the functionalized pigment particles.

**[0145]** An aqueous dispersion containing the functionalized titanium dioxide particles was prepared by first adding 104.6 g water, 6.1 g Tamol™ 731 dispersant (Tamol is a trademark of Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA), 6.9 g Colloid 643 dispersant (manufactured by Allied Colloids Limited Company, UK), and 1.1 g sodium hydroxide (50 weight % solution) to a grind pot. The contents of the grind pot was mixed using a Premier Mill dispersator equipped with a disk blade followed by the addition of 384 g of the aldehyde functional titanium dioxide particles. The mixture was ground at 2000 rpm for 20 minutes to provide the aqueous dispersion containing aldehyde functional titanium dioxide particles.

#### Preparation of Composite Particles

**[0146]** An aqueous dispersion containing the composite particles of this invention was prepared by adding dropwise and with mixing, 46.8 g of the aqueous dispersion containing the aldehyde functional titanium dioxide particles to 51.4 g of Rhoshield™ 3188 polymer dispersion (Rhoshield is a trademark of Rohm and Haas Company). Rhoshield™ 3188 polymer is an acetoacetoxy-functional polymer particle dispersion supplied at 40 weight % solids and has an average particle diameter of 120 nm. The resulting composite particle dispersion was placed on a roller for at least 12 hours prior to formulation into a coating composition. The resulting composite particle dispersion had a solids level of 56.6 weight %. The composite particles contained 63 weight % titanium dioxide particles and 37 weight % polymer particles.

#### Example 2 - Preparation of Composite Particles with Adsorbed Polymer Particles

**[0147]** The following abbreviations are used in this example:

surfactant-A	surfactant having an average composition of lauryl-(ethylene oxide) <sub>4</sub> sodium sulfate; 30 wt % solids
SLS	sodium lauryl sulfate; 28 wt %
ME-1	first monomer emulsion
ME-2	second monomer emulsion
ME-3	third monomer emulsion
PEM	phosphoethyl methacrylate

The ammonium hydroxide was at 28% solids.

Preparation of Phosphorus Acid MonomersPreparation of Phosphorylated Caprolactone 2-(Methacryloyloxy)Ethyl Ester

5 **[0148]** The reactor was equipped with an agitator, a thermocouple, a reagent feeding line, an oxygen stream, and temperature control. To the reactor was added 47 g of polyphosphoric acid. The contents of the reactor was heated to a temperature of 65 °C with mixing. A mixture of 101 g of caprolactone 2-(methacryloyloxy)ethyl ester and 0.1 g of 4-methoxyphenol was added to the reactor over a period of 3 hours while maintaining the contents of the reactor at a temperature of 65 °C. After the addition of the mixture, the contents of the reactor was maintained at a temperature of 65 °C for 19 hours with vigorous stirring. Next, the contents of the reactor was cooled to room temperature and 25 g of methyl methacrylate was added to the reactor. The resulting monomer contained 60 wt. % phosphorylated caprolactone 2-(methacryloyloxy)ethyl ester and 15 wt. % methyl methacrylate.

15 Preparation of Phosphorylated Hydroxybutyl Methacrylate

**[0149]** The reactor was equipped with an agitator, a thermocouple, a reagent feeding line, an oxygen stream, and temperature control. To the reactor was added 49 g of polyphosphoric acid. The contents of the reactor was heated to a temperature of 65 °C with mixing. A mixture of 68 g of hydroxybutyl methacrylate and 66 mg of 4-methoxyphenol was added to the reactor over a period of 3 hours while maintaining the contents of the reactor at a temperature of 65 °C. After the addition of the mixture, the contents of the reactor was maintained at a temperature of 65 °C for 19 hours with vigorous stirring. Next, the contents of the reactor was cooled to room temperature and 20 g of methyl methacrylate was added to the reactor. The resulting monomer contained 63 wt. % phosphorylated hydroxybutyl methacrylate and 15 wt. % methyl methacrylate.

25 Preparation of Mono-Phosphonoethyl Methacrylate

**[0150]** The reactor was equipped with an agitator, a thermocouple, a reagent feeding line, an oxygen stream, and temperature control. To the reactor was added 98 g of pyrophosphoric acid, which was heated to a temperature of 65 °C. A mixture of 130 g hydroxyethyl methacrylate and 0.1 g of 4-methoxyphenol was added to the reactor over a period of 3 hours. After the addition of the mixture, the contents of the reactor was maintained at a temperature of 65 °C for 17 hours with vigorous stirring. The contents of the reactor was cooled to room temperature and 16.4 g of methyl methacrylate was added. The resulting monomer contained 35 wt. % phosphonoethyl methacrylate and 15 wt. % methyl methacrylate.

35 Purification of Phosphoethyl Methacrylate

**[0151]** A sample of unpurified phosphoethyl methacrylate containing 20 weight % free phosphoric acid was purified by first adding 350 g of saturated sodium chloride solution (5.3 M NaCl) 200 g unpurified phosphoethyl methacrylate, and 270 g butyl acetate to a 1 liter separatory funnel. The mixture was shaken for 1 to 2 minutes and then allowed to separate into two phases. The lower aqueous phase was drained from the separatory funnel. The organic top phase was then transferred to a container. Next, 10 g magnesium sulfate was added to the organic phase and the organic phase was mixed for 10 minutes. The organic phase was then filtered to remove the magnesium sulfate. The butyl acetate was removed from the organic phase on a Buchii Rota-Evaporator to yield purified phosphoethyl methacrylate containing 1 weight % free phosphoric acid.

Preparation of Aqueous Dispersions

50 **[0152]** Aqueous dispersions containing polymer particles having first phosphorus acid groups were prepared. The reactor used to prepare these dispersions and comparative dispersion was a 3-liter, four necked round bottom flask equipped with a paddle stirrer, a thermometer, nitrogen inlet, and a reflux condenser.

Example 2.1

55 **[0153]** To the flask was added 800 g deionized water and 0.7 g concentrated sulfuric acid. The contents of the flask was heated to a temperature of 85 °C under a nitrogen atmosphere. A mixture of 5.0 g surfactant-A in 5 g deionized water was added to the flask followed by the addition of a mixture of 2.4 g sodium persulfate in 25 g deionized water. After the addition of the sodium persulfate solution, ME-1, which was prepared by mixing 260 g deionized water, 20 g

surfactant-A, 132 g butyl acrylate, 444 g methyl methacrylate, 6.0 g acrylic acid, 18.0 g purified phosphoethyl methacrylate, and 5.0 g sulfuric acid, was added to the flask at a rate of 7.0 g/minute at a temperature of 85 °C. When addition of the ME-1 was completed, the contents of the flask was held at a temperature of 85 °C for a period of 15 minutes to allow polymerization of the monomers, and then cooled to room temperature. Next, 16 g ammonium hydroxide was added to the flask and the contents of the flask was filtered to remove any coagulum. The resulting dispersion, containing the polymer particles, had a solids content of 33.0 weight %, an average particle diameter of 85 nm, and a pH of 9.0. The polymer particles had a glass transition temperature of 50 °C.

#### Example 2.2

**[0154]** To the flask was added 800 g deionized water and 0.7 g concentrated sulfuric acid. The contents of the flask was heated to a temperature of 85 °C under a nitrogen atmosphere. A mixture of 3.0 g surfactant-A in 10 g deionized water was added to the flask, followed by the addition of ME-1, prepared by mixing 12 g deionized water, 1.0 g surfactant-A, 7.9 g butyl acrylate, 27.7 g methyl methacrylate, and 0.4 g methacrylic acid. Following addition of the ME-1, a mixture of 2.4 g sodium persulfate in 20 g deionized water was added to the flask and the contents of the flask was held for a period of 10 minutes to allow polymerization of the added monomers. After 10 minutes, ME-2 containing 170 g deionized water, 16.0 g surfactant-A, 124.1 g butyl acrylate, 416.3 g methyl methacrylate, 5.6 g acrylic acid, 18.0 g purified phosphoethyl methacrylate, and 5.0 g sulfuric acid was added to the flask at a rate of 7.5 g/minute at a temperature of 85 °C. When addition of the ME-2 was complete, the contents of the flask was held at a temperature of 85 °C for a period of 15 minutes and then cooled to room temperature. Next, 16 g ammonium hydroxide was added to the flask and the contents of the flask was filtered to remove any coagulum. The resulting dispersion, containing the polymer particles, had a solids content of 35.0 weight %, an average particle diameter of 128 nm, and a pH of 8.6. The resulting aqueous polymer dispersion contained a ratio of second phosphorus acid group equivalents to first phosphorus acid group equivalents of less than 0.6.

#### Example 2.3

**[0155]** To the flask was added 800 g deionized water and 0.7 g concentrated sulfuric acid. The contents of the flask was heated to a temperature of 85 °C under a nitrogen atmosphere. A mixture of 3.0 g surfactant-A in 10 g deionized water was added to the flask, followed by the addition of ME-1, which was prepared by mixing 12 g deionized water, 1.0 g surfactant-A, 7.9 g butyl acrylate, 27.7 g methyl methacrylate, and 0.4 g methacrylic acid. Following addition of the ME-1, a mixture of 2.4 g sodium persulfate in 20 g deionized water was added to the flask and the contents of the flask was held for a period of 10 minutes to allow polymerization of the added monomers. After 10 minutes, ME-2, which contained 170 g deionized water, 16.0 g surfactant-A, 124.1 g butyl acrylate, 416.3 g methyl methacrylate, 5.6 g methacrylic acid, 18.0 g purified phosphoethyl methacrylate, and 5.0 g sulfuric acid, was added to the flask at a rate of 7.5 g/minute at a temperature of 85 °C. When addition of the ME-2 was complete, the contents of the flask was held at a temperature of 85 °C for a period of 15 minutes and then cooled to room temperature. Next, 16 g ammonium hydroxide was added to the flask and the contents of the flask was filtered to remove any coagulum. The resulting dispersion, containing the polymer particles, had a solids content of 34.8 weight %, an average particle diameter of 145 nm, and a pH of 9.0.

#### Example 2.4

**[0156]** To the flask was added 800 g deionized water and 0.7 g concentrated sulfuric acid. The contents of the flask was heated to a temperature of 85 °C under a nitrogen atmosphere. A mixture of 3.0 g surfactant-A in 10 g deionized water was added to the flask, followed by addition of ME-1, which was prepared by mixing 12 g deionized water, 1.0 g surfactant-A, 8.0 g butyl acrylate, and 28.0 g methyl methacrylate. Following addition of the ME-1, a mixture of 2.4 g sodium persulfate in 20 g deionized water was added to the flask and the contents of the flask was held for a period of 10 minutes to allow polymerization of the added monomers. After 10 minutes, ME-2, which contained 170 g deionized water, 16.0 g surfactant-A, 124.1 g butyl acrylate, 422.0 g methyl methacrylate, 18.0 g purified phosphoethyl methacrylate, and 5.0 g sulfuric acid, was added to the flask at a rate of 7.5 g/minute at a temperature of 85 °C. When addition of the ME-2 was complete, the contents of the flask was held at a temperature of 85 °C for a period of 15 minutes and then cooled to room temperature. Next, 16 g ammonium hydroxide was added to the flask and the contents of the flask was filtered to remove any coagulum. The resulting dispersion, containing the polymer particles, had a solids content of 35.6 weight %, an average particle diameter of 160 nm, and a pH of 8.9.

Example 2.5

[0157] To the flask was added 800 g deionized water and 0.7 g concentrated sulfuric acid. The contents of the flask was heated to a temperature of 85 °C under a nitrogen atmosphere. A mixture of 3.0 g surfactant-A in 10 g deionized water was added to the flask, followed by the addition of ME-1, which was prepared by mixing 12 g deionized water, 1.0 g surfactant-A, 8.0 g butyl acrylate, and 28.0 g methyl methacrylate. Following addition of the ME-1, a mixture of 2.4 g sodium persulfate in 20 g deionized water was added to the flask and the contents of the flask was held for a period of 10 minutes to allow polymerization of the added monomers. After 10 minutes, ME-2, which contained 170 g deionized water, 16.0 g surfactant-A, 124.1 g butyl acrylate, 422.0 g methyl methacrylate, 18.0 g purified phosphoethyl methacrylate, and 5.0 g sulfuric acid, was added to the flask at a rate of 7.5 g/minute at a temperature of 85 °C. After addition of 75% of the ME-2, a solution of 5 g ammonium hydroxide and 10 g deionized water was added to the flask while continuing addition of the remaining ME-2. After complete addition of the ME-2, the contents of the flask was held at a temperature of 85 °C for a period of 15 minutes and then cooled to room temperature. Next, 11 g ammonium hydroxide was added and the contents of the flask was filtered to remove any coagulum. The resulting dispersion, containing polymer particles, had a solids content of 35.3 weight %, an average particle diameter of 110 nm, and a pH of 8.7.

Example 2.6

[0158] To the flask was added 800 g deionized water and 3.0 g concentrated sulfuric acid. The contents of the flask was heated to a temperature of 85 °C under a nitrogen atmosphere. A mixture of 3.0 g surfactant-A in 10 g deionized water was added to the flask, followed by addition of ME-1, which was prepared by mixing 12 g deionized water, 1.0 g surfactant-A, 8.0 g butyl acrylate, and 28.0 g methyl methacrylate. Following addition of the ME-1, a mixture of 2.4 g sodium persulfate in 20 g deionized water was added to the flask and the contents of the flask was held for a period of 10 minutes to allow polymerization of the added monomers. After 10 minutes, ME-2, which contained 80 g deionized water, 8.0 g surfactant-A, 66.0 g butyl acrylate, 216.0 g methyl methacrylate, and 18.0 g purified phosphoethyl methacrylate, was added to the flask at a rate of 7.5 g/minute at a temperature of 85 °C. After complete addition of the ME-2, a solution of 4.0 g ammonium hydroxide and 10 g deionized water was added to the flask. Next, ME-3, which contained 80 g deionized water, 8.0 g surfactant-A, 72.0 g butyl acrylate, and 228.0 g methyl methacrylate, was fed to the flask at a rate of 12.5 g/minute. Upon complete addition of the addition of the ME-3, the contents of the flask was held at a temperature of 85 °C for a period of 15 minutes, and then cooled to room temperature. Next, 10 g ammonium hydroxide was added and the contents of the flask was filtered to remove any coagulum. The resulting dispersion, containing polymer particles, had a solids content of 36.4 weight %, an average particle diameter of 123 nm, and a pH of 8.9.

Example 2.7

[0159] To the flask was added 800 g deionized water and 3.0 g concentrated sulfuric acid. The contents of the flask was heated to a temperature of 85 °C under a nitrogen atmosphere. A mixture of 3.0 g surfactant-A in 10 g deionized water was added to the flask, followed by addition of ME-1, which was prepared by mixing 12 g deionized water, 1.0 g surfactant-A, 8.0 g butyl acrylate, and 28.0 g methyl methacrylate. Following addition of the ME-1, a mixture of 2.4 g sodium persulfate in 20 g deionized water was added to the flask and the contents of the flask was held for a period of 10 minutes to allow polymerization of the added monomers. After 10 minutes, ME-2, which contained 80 g deionized water, 8.0 g surfactant-A, 66.0 g butyl acrylate, 216.0 g methyl methacrylate, and 18.0 g purified phosphoethyl methacrylate, was added to the flask at a rate of 7.5 g/minute at 85 °C. After complete addition of the ME-2, ME-3, which contained 80 g deionized water, 8.0 g surfactant-A, 72.0 g butyl acrylate, and 228.0 g methyl methacrylate, was fed to the flask at a rate of 12.5 g/minute. Upon complete addition of the addition of ME-3, the contents of the flask was held at a temperature of 85 °C for a period of 15 minutes and then cooled to room temperature. Next, 16 g ammonium hydroxide was added and the contents of the flask was filtered to remove any coagulum. The resulting dispersion, containing polymer particles, had a solids content of 36.3 weight %, an average particle diameter of 126 nm, and a pH of 9.2.

Example 2.8

[0160] To the flask was added 800 g deionized water and 3.0 g concentrated sulfuric acid. The contents of the flask was heated to a temperature of 85 °C under a nitrogen atmosphere. A mixture of 3.0 g surfactant-A in 10 g deionized water was added to the flask, followed by addition of ME-1, which was prepared by mixing 12 g deionized water, 1.0 g surfactant-A, 8.0 g butyl acrylate, and 28.0 g methyl methacrylate. Following addition of the ME-1, a mixture of 2.4

g sodium persulfate in 20 g deionized water was added to the flask and the contents of the flask was held for a period of 10 minutes to allow polymerization of the added monomers. After 10 minutes, ME-2, which contained 80 g deionized water, 8.0 g surfactant-A, 96.0 g ethyl acrylate, 186.0 g methyl methacrylate, and 18.0 g purified phosphoethyl methacrylate, was added to the flask at a rate of 7.5 g/minute at a temperature of 85 °C. After complete addition of the ME-2, ME-3, which contained 80 g deionized water, 8.0 g surfactant-A, 72.0 g butyl acrylate, and 228.0 g methyl methacrylate, was then fed to the flask at a rate of 12.5 g/minute. Upon complete addition of the ME-3, the contents of the flask was held at a temperature of 85 °C for a period of 15 minutes and then cooled to room temperature. Next, 16 g ammonium hydroxide was added and the contents of the flask was filtered to remove any coagulum. The resulting dispersion, containing polymer particles, had a solids content of 36.4 weight %, an average particle diameter of 127 nm, and a pH of 9.4.

#### Example 2.9

**[0161]** To the flask was added 800 g deionized water and 3.0 g concentrated sulfuric acid. The contents of the flask was heated to a temperature of 85 °C under a nitrogen atmosphere. A mixture of 3.0 g surfactant-A in 10 g deionized water was added to the flask, followed by addition of ME-1, which was prepared by mixing 12 g deionized water, 1.0 g surfactant-A, 8.0 g butyl acrylate, and 28.0 g methyl methacrylate. Following addition of the ME-1, a mixture of 2.4 g sodium persulfate in 20 g deionized water was added to the flask and the contents of the flask was held for a period of 10 minutes to allow polymerization of the added monomers. After 10 minutes, ME-2 containing 80 g deionized water, 8.0 g surfactant-A, 66.0 g butyl acrylate, 212.8 g methyl methacrylate, and 21.2 g unpurified phosphoethyl methacrylate was added to the flask at a rate of 7.5 g/minute at a temperature of 85 °C. After complete addition of ME-2, a solution of 4.0 g ammonium hydroxide and 10 g deionized water was added to the flask. Next, ME-3 containing 80 g deionized water, 8.0 g surfactant-A, 72.0 g butyl acrylate, and 228.0 g methyl methacrylate was added to the flask at a rate of 12.5 g/minute. Upon complete addition of the ME-3, the contents of the flask was held at a temperature of 85 °C for a period of 15 minutes and then cooled to room temperature. Next, 12 g ammonium hydroxide was added and the contents of the flask was filtered to remove any coagulum. The resulting dispersion containing polymer particles had a solids content of 34.4 weight %, an average particle diameter of 118 nm, and a pH of 9.0.

#### Example 2.10

**[0162]** To the flask was added 800 g deionized water and 3.0 g concentrated sulfuric acid. The contents of the flask was heated to a temperature of 85 °C under a nitrogen atmosphere. A mixture of 3.0 g surfactant-A in 10 g deionized water was added to the flask followed by the addition of ME-1, which was prepared by mixing 12 g deionized water, 1.0 g surfactant-A, 8.0 g butyl acrylate, and 28.0 g methyl methacrylate. Following addition of the ME-1, a mixture of 2.4 g sodium persulfate in 20 g deionized water was added to the flask and the contents of the flask was held for a period of 10 minutes to allow polymerization of the added monomers. After 10 minutes, ME-2, which contained 170 g deionized water, 16.0 g surfactant-A, 124.1 g butyl acrylate, 422.0 g methyl methacrylate, and 18.0 g purified phosphoethyl methacrylate, was added to the flask at a rate of 7.5 g/minute at a temperature of 85 °C. After the complete addition of the ME-2, the contents of the flask was maintained at a temperature of 85 °C and then cooled to room temperature. Next, 16 g ammonium hydroxide was added and the contents of the flask was filtered to remove any coagulum. The resulting dispersion containing the polymer particles had a solids content of 36.0 weight %, an average particle diameter of 120 nm, and a pH of 9.5.

#### Example 2.11

**[0163]** To the flask was added 800 g deionized water and 3.0 g concentrated sulfuric acid. The contents of the flask was heated to a temperature of 85 °C under a nitrogen atmosphere. A mixture of 3.0 g surfactant-A in 10 g deionized water was added to the flask followed by the addition of ME-1, which was prepared by mixing 12 g deionized water, 1.0 g surfactant-A, 8.0 g butyl acrylate, and 28.0 g methyl methacrylate. Following addition of the ME-1, a mixture of 2.4 g sodium persulfate in 20 g deionized water was added to the flask and the contents of the flask was held for a period of 10 minutes to allow polymerization of the added monomers. After 10 minutes, ME-2, which contained 110 g deionized water, 10.5 g surfactant-A, 88.0 g butyl acrylate, 294.0 g methyl methacrylate, and 18.0 g purified phosphoethyl methacrylate, was added to the flask at a rate of 7.5 g/minute at a temperature of 85 °C. After complete addition of the ME-2, a solution of 4.0 g ammonium hydroxide and 10 g deionized water was added to the flask. Next, ME-3, which contained 50 g deionized water, 5.5 g surfactant-A, 48.0 g butyl acrylate, and 152.0 g methyl methacrylate, was added to the flask at a rate of 12.5 g/minute. Upon complete addition of the ME-3, the contents of the flask was maintained at a temperature of 85 °C for a period of 15 minutes and then cooled to room temperature. Next, 10 g ammonium hydroxide was added and the contents of the flask was filtered to remove any coagulum. The resulting dispersion

containing the polymer particles had a solids content of 35.5 weight %, an average particle diameter of 118 nm, and a pH of 9.5.

#### Example 2.12

**[0164]** To the flask was added 800 g deionized water and 3.0 g concentrated sulfuric acid. The contents of the flask was heated to a temperature of 85 °C under a nitrogen atmosphere. A mixture of 3.0 g surfactant-A having in 10 g deionized water was added to the flask followed by the addition of ME-1, which was prepared by mixing 12 g deionized water, 1.0 g of surfactant-A, 8.0 g butyl acrylate, and 28.0 g methyl methacrylate. Following addition of the ME-1, a mixture of 2.4 g sodium persulfate in 20 g deionized water was added to the flask and the contents of the flask was held for a period of 10 minutes to allow polymerization of the added monomers. After 10 minutes, ME-2, which contained 128 g deionized water, 12.8 g surfactant-A, 105.6 g butyl acrylate, 356.4 g methyl methacrylate, and 18.0 g purified phosphoethyl methacrylate, was added to the flask at a rate of 7.5 g/minute at a temperature of 85 °C. After complete addition of the ME-2, a solution of 4.0 g ammonium hydroxide and 10 g deionized water was added to the flask. Next, ME-3, which contained 32.0 g deionized water, 3.2 g surfactant-A, 28.8 g butyl acrylate, and 91.2 g methyl methacrylate, was added to the flask at a rate of 12.5 g/minute. Upon complete addition of the ME-3, the contents of the flask was maintained at a temperature of 85 °C for a period of 15 minutes and then cooled to room temperature. Next, 10 g ammonium hydroxide was added and the contents of the flask was filtered to remove any coagulum. The resulting dispersion containing the polymer particles had a solids content of 35.4 weight %, an average particle diameter of 118 nm, and a pH of 9.4.

#### Example 2.13

**[0165]** To the flask was added 800 g deionized water and 3.0 g concentrated hydrochloric acid. The contents of the flask was heated to a temperature of 85 °C under a nitrogen atmosphere. A mixture of 3.0 g surfactant-A in 10 g deionized water was added to the flask followed by the addition of ME-1, which was prepared by mixing 12 g deionized water, 1.0 g of surfactant-A, 8.0 g butyl acrylate, and 28.0 g methyl methacrylate. Following addition of the ME-1, a mixture of 2.4 g sodium persulfate in 20 g deionized water was added to the flask and the contents of the flask was held for a period of 10 minutes to allow polymerization of the added monomers. After 10 minutes, ME-2, which contained 160 g deionized water, 16.0 g surfactant-A, 124.0 g butyl acrylate, 422.0 g methyl methacrylate, and 18.0 g purified phosphoethyl methacrylate, was added to the flask at a rate of 7.5 g/minute at a temperature of 85 °C. After complete addition of the ME-2, the contents of the flask was maintained at a temperature of 85 °C for a period of 15 minutes and then cooled to room temperature. Next, 16 g ammonium hydroxide was added and the contents of the flask was filtered to remove any coagulum. The resulting dispersion containing the polymer particles had a solids content of 35.3 weight %, an average particle diameter of 128 nm, and a pH of 9.0.

#### Example 2.14

**[0166]** To the flask was added 800 g deionized water and 3.0 g concentrated sulfuric acid. The contents of the flask was heated to a temperature of 85 °C under a nitrogen atmosphere. A mixture of 3.0 g surfactant-A in 10 g deionized water was added to the flask followed by the addition of ME-1, which was prepared by mixing 12 g deionized water, 1.0 g of surfactant-A, 8.0 g butyl acrylate, and 28.0 g methyl methacrylate. Following addition of the ME-1, a mixture of 2.4 g sodium persulfate in 20 g deionized water was added to the flask and the contents of the flask was held for a period of 10 minutes to allow polymerization of the added monomers. After 10 minutes, ME-2, which contained 80 g deionized water, 8.0 g surfactant-A, 66.0 g butyl acrylate, 222.0 g methyl methacrylate, and 6.0 g purified phosphoethyl methacrylate, was added to the flask at a rate of 7.5 g/minute at a temperature of 85 °C. After complete addition of the ME-2, a solution of 4.0 g ammonium hydroxide in 10 g deionized water was added to the flask. Next, ME-3, which contained 80 g deionized water, 8.0 g surfactant-A, 72.0 g butyl acrylate, and 228.0 g methyl methacrylate, was added to the flask at a rate of 12.5 g/minute. Upon complete addition of the ME-3, the contents of the flask was maintained at a temperature of 85 °C for a period of 15 minutes and then cooled to room temperature. Next, 12 g ammonium hydroxide was added and the contents of the flask was filtered to remove any coagulum. The resulting dispersion containing the polymer particles had a solids content of 35.7 weight %, an average particle diameter of 128 nm, and a pH of 9.5.

#### Example 2.15

**[0167]** To the flask was added 800 g deionized water and 3.0 g concentrated sulfuric acid. The contents of the flask was heated to a temperature of 85 °C under a nitrogen atmosphere. A mixture of 3.0 g surfactant-A in 10 g deionized

water was added to the flask followed by the addition of ME-1, which was prepared by mixing 12 g deionized water, 1.0 g of surfactant-A, 8.0 g butyl acrylate, and 28.0 g methyl methacrylate. Following addition of the ME-1, a mixture of 2.4 g sodium persulfate in 20 g deionized water was added to the flask and the contents of the flask was held for a period of 10 minutes to allow polymerization of the added monomers. After 10 minutes, ME-2, which contained 80 g deionized water, 8.0 g surfactant-A, 27.0 g butyl acrylate, 255.0 g styrene, and 18.0 g purified phosphoethyl methacrylate, was added to the flask at a rate of 7.5 g/minute at a temperature of 85 °C. After complete addition of the ME-2, a solution of 4.0 g ammonium hydroxide in 10 g deionized water was added to the flask. Next, ME-3, which contained 80 g deionized water, 8.0 g surfactant-A, 72.0 g butyl acrylate, and 228.0 g methyl methacrylate, was added to the flask at a rate of 12.5 g/minute. Upon complete addition of the ME-3, the contents of the flask was maintained at a temperature of 85 °C for a period of 15 minutes and then cooled to room temperature. Next, 10 g ammonium hydroxide was added and the contents of the flask was filtered to remove any coagulum. The resulting dispersion containing the polymer particles had a solids content of 35.5 weight %, an average particle diameter of 125 nm, and a pH of 9.0.

#### Example 2.16

**[0168]** To the flask was added 800 g deionized water and 0.7 g concentrated sulfuric acid. The contents of the flask was heated to a temperature of 85 °C under a nitrogen atmosphere. A mixture of 3.0 g surfactant-A in 10 g deionized water was added to the flask followed by the addition of ME-1, which was prepared by mixing 12 g deionized water, 1.0 g of surfactant-A, 8.0 g butyl acrylate, and 28.0 g methyl methacrylate. Following addition of the ME-1, a mixture of 2.4 g sodium persulfate in 20 g deionized water was added to the flask and the contents of the flask was held for a period of 10 minutes to allow polymerization of the added monomers. After 10 minutes, ME-2, which contained 80 g deionized water, 8.0 g surfactant-A, 66.0 g butyl acrylate, 216.0 g methyl methacrylate, 18.0 g purified phosphoethyl methacrylate, and 2.5 g concentrated sulfuric acid, was added to the flask at a rate of 7.5 g/minute at a temperature of 85 °C. After complete addition of the ME-2, a solution of 4.0 g ammonium hydroxide in 10 g deionized water was added to the flask. Next, ME-3, which contained 80 g deionized water, 8.0 g surfactant-A, 72.0 g butyl acrylate, and 228.0 g styrene was added to the flask at a rate of 12.5 g/minute. Upon complete addition of the ME-3, the contents of the flask was maintained at a temperature of 85 °C for a period of 15 minutes and then cooled to room temperature. Next, 10 g ammonium hydroxide was added and the contents of the flask was filtered to remove any coagulum. The resulting dispersion containing the polymer particles had a solids content of 36.8 weight %, an average particle diameter of 114 nm, and a pH of 9.4.

#### Example 2.17

**[0169]** To the flask was added 800 g deionized water and 3.0 g concentrated sulfuric acid. The contents of the flask was heated to a temperature of 85 °C under a nitrogen atmosphere. A mixture of 3.0 g surfactant-A in 10 g deionized water was added to the flask followed by the addition of ME-1, which was prepared by mixing 12 g deionized water, 1.0 g of surfactant-A, 8.0 g butyl acrylate, and 28.0 g methyl methacrylate. Following addition of the ME-1, a mixture of 2.4 g sodium persulfate in 20 g deionized water was added to the flask and the contents of the flask was held for a period of 10 minutes to allow polymerization of the added monomers. After 10 minutes, ME-2, which contained 80 g deionized water, 8.0 g surfactant-A, 66.0 g butyl acrylate, 207.6 g methyl methacrylate, and 26.4 g phosphorylated caprolactone 2-(methacryloxyloxy)ethyl ester, was added to the flask at a rate of 7.5 g/minute at a temperature of 85 °C. After complete addition of the ME-2, a solution of 4.0 g ammonium hydroxide in 10 g deionized water was added to the flask. Next, ME-3, which contained 80 g deionized water, 8.0 g surfactant-A, 72.0 g butyl acrylate, and 228.0 g methyl methacrylate, was added to the flask at a rate of 12.5 g/minute. Upon complete addition of the ME-3, the contents of the flask was maintained at a temperature of 85 °C for a period of 15 minutes and then cooled to room temperature. Next, 10 g ammonium hydroxide was added and the contents of the flask was filtered to remove any coagulum. The resulting dispersion containing the polymer particles had a solids content of 35.2 weight %, an average particle diameter of 118 nm, and a pH of 7.5.

#### Example 2.18

**[0170]** To the flask was added 800 g deionized water and 3.0 g concentrated sulfuric acid. The contents of the flask was heated to a temperature of 85 °C under a nitrogen atmosphere. A mixture of 3.0 g surfactant-A in 10 g deionized water was added to the flask followed by the addition of ME-1, which was prepared by mixing 12 g deionized water, 1.0 g of surfactant-A, 8.0 g butyl acrylate, and 28.0 g methyl methacrylate. Following addition of the ME-1, a mixture of 2.4 g sodium persulfate in 20 g deionized water was added to the flask and the contents of the flask was held for a period of 10 minutes to allow polymerization of the added monomers. After 10 minutes, ME-2, which contained 80 g deionized water, 8.0 g surfactant-A, 66.0 g butyl acrylate, 213.9 g methyl methacrylate, and 20.1 g phosphorylated

hydroxybutyl methacrylate, was added to the flask at a rate of 7.5 g/minute at a temperature of 85 °C. After complete addition of the ME-2, a solution of 4.0 g ammonium hydroxide in 10 g deionized water was added to the flask. Next, ME-3, which contained 80 g deionized water, 8.0 g surfactant-A, 72.0 g butyl acrylate, and 228.0 g methyl methacrylate, was added to the flask at a rate of 12.5 g/minute. Upon complete addition of the ME-3, the contents of the flask was maintained at a temperature of 85 °C for a period of 15 minutes and then cooled to room temperature. Next, 10 g ammonium hydroxide was added and the contents of the flask was filtered to remove any coagulum. The resulting dispersion containing the polymer particles had a solids content of 35.6 weight %, an average particle diameter of 131 nm, and a pH of 8.0.

#### Example 2.19

**[0171]** To the flask was added 800 g deionized water and 3.0 g concentrated sulfuric acid. The contents of the flask was heated to a temperature of 85 °C under a nitrogen atmosphere. A mixture of 3.0 g surfactant-A in 10 g deionized water was added to the flask followed by the addition of ME-1, which was prepared by mixing 12 g deionized water, 1.0 g of surfactant-A, 8.0 g butyl acrylate, and 28.0 g methyl methacrylate. Following addition of the ME-1, a mixture of 2.4 g sodium persulfate in 20 g deionized water was added to the flask and the contents of the flask was held for a period of 10 minutes to allow polymerization of the added monomers. After 10 minutes, ME-2, which contained 80 g deionized water, 8.0 g surfactant-A, 66.0 g butyl acrylate, 207.0 g methyl methacrylate, and 27.0 g mono-phosphoethyl methacrylate, was added to the flask at a rate of 7.5 g/minute at a temperature of 85 °C. After complete addition of the ME-2, a solution of 4.0 g ammonium hydroxide in 10 g deionized water was added to the flask. Next, ME-3, which contained 80 g deionized water, 8.0 g surfactant-A, 72.0 g butyl acrylate, and 228.0 g methyl methacrylate, was added to the flask at a rate of 12.5 g/minute. Upon complete addition of the ME-3, the contents of the flask was maintained at a temperature of 85 °C for a period of 15 minutes and then cooled to room temperature. Next, 10 g ammonium hydroxide was added and the contents of the flask was filtered to remove any coagulum. The resulting dispersion containing the polymer particles had a solids content of 34.1 weight %, an average particle diameter of 116 nm, and a pH of 8.7.

#### Example 2.20

**[0172]** To the flask was added 800 g deionized water and 3.0 g concentrated sulfuric acid. The contents of the flask was heated to a temperature of 85 °C under a nitrogen atmosphere. A mixture of 3.0 g surfactant-A in 10 g deionized water was added to the flask followed by the addition of ME-1, which was prepared by mixing 12 g deionized water, 1.0 g of surfactant-A, 8.0 g butyl acrylate, and 28.0 g methyl methacrylate. Following addition of the ME-1, a mixture of 2.4 g sodium persulfate in 20 g deionized water was added to the flask and the contents of the flask was held for a period of 10 minutes to polymerize the added monomers. After 10 minutes, ME-2, which contained 80 g deionized water, 8.0 g surfactant-A, 66.0 g butyl acrylate, 213.0 g methyl methacrylate, 3.0 g allyl methacrylate, and 18.0 g purified phosphoethyl methacrylate, was added to the flask at a rate of 7.5 g/minute at a temperature of 85 °C. After complete addition of the ME-2, a solution of 4.0 g ammonium hydroxide in 10 g deionized water was added to the flask. Next, ME-3, which contained 80 g deionized water, 8.0 g surfactant-A, 72.0 g butyl acrylate, and 228.0 g styrene, was added to the flask at a rate of 12.5 g/minute. Upon complete addition of the ME-3, the contents of the flask was maintained at a temperature of 85 °C for a period of 15 minutes and then cooled to room temperature. Next, 10 g ammonium hydroxide was added and the contents of the flask was filtered to remove any coagulum. The resulting dispersion containing the polymer particles had a solids content of 35.5 weight %, an average particle diameter of 123 nm, and a pH of 8.9.

#### Example 2.21

**[0173]** To the flask was added 800 g deionized water and 3.0 g concentrated sulfuric acid. The contents of the flask was heated to a temperature of 85 °C under a nitrogen atmosphere. A mixture of 3.0 g surfactant-A in 10 g deionized water was added to the flask followed by the addition of ME-1, which was prepared by mixing 12 g deionized water, 1.0 g of surfactant-A, 8.0 g butyl acrylate, and 28.0 g methyl methacrylate. Following addition of the ME-1, a mixture of 2.4 g sodium persulfate in 20 g deionized water was added to the flask and the contents of the flask was held for a period of 10 minutes to allow polymerization of the added monomers. After 10 minutes, ME-2, which contained 40 g deionized water, 4.0 g surfactant-A, 33.0 g butyl acrylate, 104.9 g methyl methacrylate, 1.5 g allyl methacrylate, and 10.6 g unpurified phosphoethyl methacrylate, was added to the flask at a rate of 7.5 g/minute at a temperature of 85 °C. After complete addition of the ME-2, a solution of 4.0 g ammonium hydroxide in 10 g deionized water was added to the flask. Next, ME-3, which contained 120 g deionized water, 12.0 g surfactant-A, 108.0 g butyl acrylate, and 342.0 g styrene, was added to the flask at a rate of 12.5 g/minute. Upon complete addition of the ME-3, the contents of the

flask was maintained at a temperature of 85 °C for a period of 15 minutes and then cooled to room temperature. Next, 10 g ammonium hydroxide was added and the contents of the flask was filtered to remove any coagulum. The resulting dispersion containing the polymer particles had a solids content of 34.6 weight %, an average particle diameter of 120 nm, and a pH of 8.8.

#### Comparative Examples

**[0174]** Comparative aqueous dispersions containing polymer particles having phosphorus acid groups were prepared by aqueous emulsion polymerization of phosphorus acid monomer at a pH value of greater than 2. The comparative dispersions were prepared in the same reactor used to prepare the aqueous dispersions of Example 2.1 to 2.21.

#### Comparative Example C.1

**[0175]** To the flask was added 1800 g deionized water, which was then heated to a temperature of 80 °C under a nitrogen atmosphere. A mixture of 11.8 g sodium lauryl sulfate (SLS) in 10 g deionized water was added to the flask followed by a mixture of 6.0 g sodium persulfate in 60 g deionized water. After the addition of the sodium persulfate solution, ME-1, which contained 520.0 g deionized water, 53.6 g SLS, 330 g butyl acrylate, 1110.0 g methyl methacrylate, 15.0 g acrylic acid, and 45.0 g unpurified phosphoethyl methacrylate, was added to the flask at a rate of 18.3 g/minute at a temperature of 80 °C. After complete addition of the ME-1, the contents of the flask was maintained at a temperature of 85 °C for a period of 15 minutes and then cooled to room temperature. Next, 25 g ammonium hydroxide was added and the contents of the flask was filtered to remove any coagulum. The resulting comparative dispersion, containing polymer particles, had a solids content of 37.1 weight %, an average particle diameter of 73 nm, and a pH of 8.1.

#### Comparative Example C.2

**[0176]** To the flask was added 800 g deionized water, which was then heated to a temperature of 85 °C under a nitrogen atmosphere. A mixture of 3.0 g surfactant-A in 10 g deionized water was added to the flask followed by the addition of ME-1, which contained 12 g deionized water, 1.0 g of surfactant-A, 7.9 g butyl acrylate, 27.7 g methyl methacrylate, and 0.4 g methacrylic acid. Following addition of the ME-1, a mixture of 2.4 g sodium persulfate in 20 g deionized water was added to the flask and the contents of the flask was held for 10 minutes to allow the polymerization of the monomers. After 10 minutes, ME-2, which contained 170 g deionized water, 16.0 g of surfactant-A, 124.1 g butyl acrylate, 416.3 g methyl methacrylate, 5.6 g acrylic acid, and 18.0 g purified phosphoethyl methacrylate, was added to the flask at a rate of 7.5 g/minute at a temperature of 85 °C. After the completion of ME-2, the contents of the flask was maintained at a temperature of 85 °C for a period of 15 minutes and then cooled to room temperature. Next, 11 g ammonium hydroxide was added and the contents of the flask was filtered to remove any coagulum. The resulting comparative dispersion, containing polymer particles, had a solids content of 34.9 weight %, an average particle diameter of 110 nm, and a pH of 8.4. The resulting comparative aqueous polymer dispersion contained a ratio of equivalents of second phosphorus acid groups to equivalents of first phosphorus acid groups equal to 2.45.

#### Comparative Example C.3

**[0177]** To the flask was added 800 g deionized water, which was then heated to a temperature of 85 °C under a nitrogen atmosphere. A mixture of 3.0 g surfactant-A in 10 g deionized water was added to the flask followed by the addition of ME-1, which contained 12 g deionized water, 1.0 g of surfactant-A, 8.0 g butyl acrylate, and 28.0 g methyl methacrylate. Following addition of the ME-1, a mixture of 2.4 g sodium persulfate in 20 g deionized water was added to the flask and the contents of the flask was held for 10 minutes to allow polymerization of the monomers. After 10 minutes, ME-2, which contained 80 g deionized water, 8.0 g surfactant-A, 96.0 g ethyl acrylate, 186.0 g methyl methacrylate, and 18.0 g purified phosphoethyl methacrylate, was added to the flask at a rate of 7.5 g/minute at a temperature of 85 °C. After complete addition of the ME-2, ME-3, which contained 80 g deionized water, 8.0 g surfactant-A, 72.0 g butyl acrylate, and 228.0 g methyl methacrylate, was added to the flask at a rate of 12.5 g/minute. Upon complete addition of the ME-3, the reaction was maintained at a temperature of 85 °C for a period of 15 minutes and then cooled to room temperature. Next, 12 g ammonium hydroxide were added and the contents of the flask was filtered to remove any coagulum. The resulting comparative dispersion, containing polymer particles, had a solids content of 36.5 weight %, an average particle diameter of 112 nm, and a pH of 9.9.

## Comparative Example C.4

**[0178]** To the flask was added 800 g deionized water, which was then heated to a temperature of 85 °C under a nitrogen atmosphere. A mixture of 3.0 g surfactant-A in 10 g deionized water was added to the flask followed by the addition of ME-1, which contained 12 g deionized water, 1.0 g of surfactant-A, 8.0 g butyl acrylate, and 28.0 g methyl methacrylate. Following addition of the ME-1, a mixture of 2.4 g sodium persulfate in 20 g deionized water was added to the flask and the contents of the flask was held for 10 minutes to allow polymerization of the monomers. After 10 minutes, ME-2, which contained 170 g deionized water, 16.0 g surfactant-A, 124.0 g butyl acrylate, 422.0 g methyl methacrylate, and 18.0 g purified phosphoethyl methacrylate, was added to the flask at a rate of 7.5 g/minute at a temperature of 85 °C. After complete addition of the ME-2, the contents of the flask was maintained at a temperature of 85 °C for a period of 15 minutes and then cooled to room temperature. Next, 16 g ammonium hydroxide was added and the contents of the flask was filtered to remove any coagulum. The resulting comparative dispersion containing polymer particles had a solids content of 34.8 weight %, an average particle size of 106 nm, and a pH of 10.0.

**[0179]** In Table 2.1, the pH values for the polymerization of the phosphorus acid monomer are listed. The pH values were measured prior to and after the addition and polymerization of the monomer emulsion containing the phosphorus acid monomer. The table also lists the type of phosphorus acid monomer and indicates if the phosphorus acid monomer was purified to remove free phosphoric acid.

Table 2.1

Process pH values for Polymerization of Phosphorus Acid Monomer		
	Process pH (start/finish)	Phosphorus Acid Monomer
Example 2.1	1.5/1.5	purified PEM
Example 2.2	1.7/1.6	purified PEM
Example 2.3	1.5/1.5	purified PEM
Example 2.4	1.5/1.5	purified PEM
Example 2.5	1.5/1.5	purified PEM
Example 2.6	1/1	purified PEM
Example 2.7	1/1	purified PEM
Example 2.8	1/1	purified PEM
Example 2.9	1/1	unpurified PEM
Example 2.10	1/1	purified PEM
Example 2.11	1/1	purified PEM
Example 2.12	1/1	purified PEM
Example 2.13	0.8/0.8	purified PEM
Example 2.14	1/1	purified PEM
Example 2.15	1/1	purified PEM
Example 2.16	1.5/1	purified PEM
Example 2.17	1/1	phosphorylated caprolactone 2-(methacryloyloxy)ethyl ester
Example 2.18	1/1	phosphorylated hydroxybutyl methacrylate
Example 2.19	1/1	mono-phosphonoethyl methacrylate
Example 2.20	1/1	purified PEM
Example 2.21	1/1	unpurified PEM
Comparative C.1	7.5/2.2	unpurified PEM
Comparative C.2	7.5/2.2	purified PEM
Comparative C.3	7.5/2.1	purified PEM

Table 2.1 (continued)

Process pH values for Polymerization of Phosphorus Acid Monomer		
	Process pH (start/finish)	Phosphorus Acid Monomer
Comparative C.4	7.5/2.2	purified PEM
PEM = phosphoethyl methacrylate		

#### Preparation of Composite Particles with Adsorbed Polymer Particles

#### Preparation of Pigment Particle Dispersion

**[0180]** A mixture of 133.0 g of water, 8.9 g of Tamol™ 731A dispersant (Tamol is a trademark of Rohm and Haas Company), 10 g of Colloid™ 643 dispersant (Colloid is a trademark of Allied Colloids Limited Company, UK), and 5 g of 28 % NH<sub>3</sub> were placed in grind pot. The contents of the grind pot were mixed on a Premier Mill dispersator equipped with a disk blade. To the grind pot, 553.5 g of TiPure™ R-706 titanium dioxide (TiPure is a trademark of E. I. DuPont de Nemours and Company) was added to the pot and ground at 2000 rpm for 20 min to prepare a titanium dioxide particle dispersion.

#### Example 2.1a - Aqueous Composition Containing Composite Particles

**[0181]** An aqueous composition containing composite particles was prepared by adding dropwise and with mixing 16.8 g of the titanium dioxide particle dispersion prepared above and 0.4 g of 28% ammonium hydroxide to 23.2 g of the aqueous dispersion of Example 2.1. The resulting aqueous composition was placed on a roller for at least 12 hours prior to formulation into a coating composition. The resulting aqueous composition had a solids level of 51.3 weight % and a pH greater than 8. The composite particles contained 63.1 weight % titanium dioxide particles and 36.9 weight % polymer particles.

#### Example 2.2a - Aqueous Composition Containing Composite Particles

**[0182]** An aqueous composition containing composite particles was prepared by adding dropwise and with mixing 40 g of the titanium dioxide particle dispersion prepared above to a mixture of 53.9 g of the aqueous dispersion of Example 2.2 and 2.8 g water. The resulting aqueous composition was placed on a roller for at least 12 hours prior to formulation into a coating composition.

#### Example 2.4a - Aqueous Composition Containing Composite Particles

**[0183]** An aqueous composition containing composite particles was prepared by adding dropwise and with mixing 38 g of the titanium dioxide particle dispersion prepared above to a mixture of 48.8 g of the aqueous dispersion of Example 2.4 and 3.8 g water. The resulting aqueous composition was placed on a roller for at least 12 hours prior to formulation into a coating composition.

#### Example 2.5a - Aqueous Composition Containing Composite Particles

**[0184]** An aqueous composition containing composite particles was prepared by adding dropwise and with mixing 38 g of the titanium dioxide particle dispersion prepared above to a mixture of 49.2 g of the aqueous dispersion of Example 2.5 and 2.4 g water. The resulting aqueous composition was placed on a roller for at least 12 hours prior to formulation into a coating composition.

#### Example 2.8a - Aqueous Composition Containing Composite Particles

**[0185]** An aqueous composition containing composite particles was prepared by adding dropwise and with mixing 40 g of the titanium dioxide particle dispersion prepared above to a mixture of 51.4 g of the aqueous dispersion of Example 2.8 and 5.3 g water. The resulting aqueous composition was placed on a roller for at least 12 hours prior to formulation into a coating composition.

Comparative Example C.1a - Comparative Aqueous Composition Containing Comparative Composite Particles

[0186] A comparative aqueous composition was prepared containing comparative composite particles using the comparative aqueous dispersion of Comparative Example C.1. These comparative polymer particles were prepared with a polymerization process at a pH above 2. The comparative aqueous composition was prepared by adding dropwise and with mixing 16.8 g of the titanium dioxide dispersion prepared above and 0.40 g of 28% ammonium hydroxide to 23.33 g of the comparative aqueous dispersion of Comparative Example C.1. The resulting comparative aqueous composition containing the comparative composite particles was placed on a roller for at least 12 hours prior to formulation into a comparative coating composition. The comparative composite particle composition of Comparative C.1a had a solids level of 53.7 weight % and a pH above 8. The comparative composite particles contained 60.2 weight % titanium dioxide particles and 39.8 weight % comparative polymer particles.

Preparation of Pigment Particle Dispersion

[0187] A mixture of 133.0 g of water, 8.9 g Tamol™ 731A dispersant (Tamol is a trademark of Rohm and Haas Company), 10 g Colloid™ 643 dispersant, and 5 g of 28 % NH<sub>3</sub> were placed in grind pot. The contents of the grind pot were mixed on a Premier Mill dispersator equipped with a disk blade. To the grind pot, 553.5 g of TiPure™ R-706 titanium dioxide was added and ground at 2000 rpm for 20 min to prepare a titanium dioxide particle dispersion.

Comparative Example C.2a - Comparative Aqueous Composition Containing Comparative Composite Particles

[0188] A comparative aqueous composition containing composite particles was prepared by adding dropwise and with mixing 40.0 g of the titanium dioxide dispersion prepared above to a mixture of 53.7 g of the comparative aqueous dispersion of Comparative Example C.2 and 2.9 g water. The resulting comparative aqueous composition was placed on a roller for at least 12 hours prior to formulation into a coating composition.

Comparative Example C.3a - Comparative Aqueous Composition Containing Comparative Composite Particles

[0189] A comparative aqueous composition containing composite particles was prepared by adding dropwise and with mixing 40.0 g of the titanium dioxide dispersion prepared above to a mixture of 51.2 g of the comparative aqueous dispersion of Comparative Example C.3 and 5.4 g water. The resulting comparative aqueous composition was placed on a roller for at least 12 hours prior to formulation into a coating composition.

Comparative Example C.4a - Comparative Aqueous Composition Containing Comparative Composite Particles

[0190] A comparative aqueous composition containing composite particles was prepared by adding dropwise and with mixing 38.0 g of the titanium dioxide dispersion prepared above to a mixture of 49.9 g of the comparative aqueous dispersion of Comparative Example C.4 and 2.7 g water. The resulting comparative aqueous composition was placed on a roller for at least 12 hours prior to formulation into a coating composition.

Comparative Example C.5 - Comparative Dispersion Containing Titanium Dioxide Particles and Comparative Polymer Particles

[0191] A comparative dispersion was prepared containing titanium dioxide particles and comparative polymer particles. The comparative dispersion did not contain the composite particles as the comparative polymer particles were not adsorbed or covalently bonded to the titanium dioxide particles.

Preparation of Pigment Particle Dispersion

[0192] A mixture of 133.0 g of water, 8.9 g Tamol™ 731A dispersant (Tamol is a trademark of Rohm and Haas Company), 10 g Colloid™ 643 dispersant, and 5 g of 28% NH<sub>3</sub> were placed in grind pot. The contents of the grind pot were mixed on a Premier Mill dispersator equipped with a disk blade. To the grind pot, 553.5 g of TiPure™ R-706 titanium dioxide was added and ground at 2000 rpm for 20 min to prepare a titanium dioxide particle dispersion.

Preparation of Comparative Dispersion

[0193] A comparative dispersion was prepared by adding dropwise and with mixing 140 g of the titanium dioxide dispersion prepared above to 155.4 g of Rhoplex™ SG-20 polymer (Rohm and Haas Company). Rhoplex™ SG-20

## EP 1 273 636 A2

polymer is supplied at 45.5 weight % solids and has an average particle diameter of 150 nm.

### Example 3 - Preparation of Coating Compositions and Comparative Coating Compositions

**[0194]** Two coating compositions containing the composite particles of Example 1.1a were prepared at 2 and 30 pigment volume concentration (PVC) by adding the ingredients in the order listed in Table 3.1.

Table 3.1

Coating Compositions at 2 PVC and 30 PVC		
	Example 3.1	Example 3.2
Example 1.1a	9.55 g	143.29 g
Isocyanate Functional Polymer Particle Dispersion of Example 1.1	107.46 g	-
Texanol™ coalescent	3.33 g	2.38 g
Natrosol™ 250HR thickener (2.5% aqueous solution)	12.24 g	12.24 g
Water	-	16.77 g
Ammonium hydroxide (28%)	0.49 g	0.49 g
Supronil™ HK Black Liquid	0.49 g	0.49 g
PVC	2	30
(Texanol is a trademark of Eastman Chemical Corp, Kingsport, TN). These two coating compositions, Examples 3.1-3.2, were then blended in various ratios, as listed in Table 3.2, to prepare coating compositions at several other pigment volume ratios.		

Table 3.2 -

Coating Compositions From Blends of Example 3.1 and 3.2				
	Example 3.3	Example 3.4	Example 3.5	Example 3.6
Example 3.1	36.52 g	33.59 g	21.91 g	7.30 g
Example 3.2	5.36 g	8.93 g	23.22 g	41.07 g
PVC	5	7	15	25

**[0195]** A coating composition was prepared containing the composite particles of Example 1.2a at 15 PVC. First, a master formulation was prepared by combining 416 g of Rhoplex™ AC-261 polymer dispersion, 1.92 g Supronil™ HK Black Liquid, 24 g Texanol™ coalescent, 64.8 g water, and 50 g of a 2.5 weight % aqueous solution of Natrosol™ 250HR thickener (Hercules Corp., Wilmington, DE) while stirring on a bench top stirrer. Next, the composite particle dispersion of Example 1.2a was combined with the master formulation to prepare the coating composition of Example 3.7. A clear coating was also prepared from the master formulation, containing the ingredients listed in Table 3.3.

Table 3.3 -

Coating Composition at 15 PVC and Clear Coating Composition		
	Clear Coating Composition	Example 3.7
Example 1.2a	-	36.05 g
Rhoplex™ AC-261 polymer dispersion	45.27 g	-
Master formulation	69.0 g	34.81 g
PVC	0	15

**[0196]** The coating composition of Example 3.7 and the clear coating composition were then blended in various

## EP 1 273 636 A2

ratios, as listed in Table 3.4, to prepare coating compositions at several other pigment volume ratios.

Table 3.4 -

Coating Compositions From Blends of Example 3.1 and 3.2				
	Example 3.8	Example 3.9	Example 3.10	Example 3.11
Clear Coating Composition	8.15 g	5.93 g	3.70 g	1.48 g
Example 3.7	3.64 g	6.36 g	9.09 g	11.81 g
PVC	4	7	10	13

**[0197]** A coating composition was prepared containing the composite particles of Example 2.1a at 16 PVC. First, a master formulation was prepared by combining 564.0 g of Rhoplex™ AC-261 polymer dispersion, 2.9 g Supronil™ HK Black Liquid, 35.0 g Texanol™ coalescent, 102.5 g water, and 67.7 g Natrosol 250HR thickener (3% solids in water) while stirring on a bench top stirrer. Next, the composite particle dispersion of Example 2 was combined with the master formulation to prepare the coating composition of Example 3.12. A clear coating was also prepared from the master formulation, containing the ingredients listed in Table 3.5.

Table 3.5 -

Coating Composition at 16 PVC	
	Example 3.12
Example 2.1a	40.46 g
Master formulation	32.17 g
PVC	16

**[0198]** Coating compositions were prepared at various pigment volume concentrations by blending the composition of Example 3.12 and the master formulation, as listed in Table 3.6.

Table 3.6 -

Coating Compositions From Blends of Example 3.12 and Master Formulation					
	Example 3.13	Example 3.14	Example 3.15	Example 3.16	Example 3.17
Master Formulation	57.85 g	42.21 g	34.24 g	27.45 g	13.35 g
Example 3.12	22.15 g	37.80 g	45.77 g	52.55 g	66.66 g
PVC	4	7	8.6	10	13

**[0199]** Comparative coating compositions were prepared at 2 and 30 pigment volume concentration (PVC) by adding the ingredients in the order listed in Table 3.7.

Table 3.7 -

Comparative Coating Composition		
	Comparative Example A.1	Comparative Example A.2
Comparative Example C.1a	8.82 g	132.27 g
Rhoplex™ SG-20 polymer dispersion	92.77 g	-
Texanol™ coalescent	3.33 g	2.38 g
Natrosol™ 250HR thickener (2.5% aqueous solution)	12.24 g	12.24 g
Water	24.73 g	27.79 g
Ammonium hydroxide (28%)	0.49 g	0.49 g
Supronil™ HK Black Liquid	0.49 g	0.49 g
PVC	2	30

**[0200]** The comparative coating compositions of Comparative Examples A.1 and A.2, were then blended in various ratios, as listed in Table 3.8, to prepare coating compositions at several other pigment volume ratios.

Table 3.8 -

Comparative Coating Compositions From Blends of Comparative Examples A.1 and A.2				
	Comparative Example A.3	Comparative Example A.4	Comparative Example A.5	Comparative Example A.6
Comparative Example A.1	36.31 g	33.40 g	21.78 g	7.26 g
Comparative Example A.2	5.36 g	8.93 g	23.22 g	41.07 g
PVC	5	7	15	25

**[0201]** A second comparative coating composition was prepared containing the comparative composite particles of Comparative Example C.2a at 16 PVC. First, a master formulation was prepared by combining 564.0 g of Rhoplex™ AC-261 polymer dispersion, 35.0 g Texanol™ coalescent, 102.5 g water, 2.9 g Supronil™ HK Black Liquid, and 67.7 g Natrosol 250HR thickener (3% solids in water) while stirring on a bench top stirrer. Next, the composite particle dispersion of Comparative Example C.2a was combined with the master formulation to prepare the coating composition of Comparative Example A.7.

Table 3.9 -

Comparative Coating Composition at 15 PVC	
	Comparative Example A.7
Comparative Example C.2a	40.46 g
Master formulation	32.17 g
PVC	16

**[0202]** The comparative coating composition of Comparative Example A.7 and the master formulation were then blended in various ratios, as listed in Table 3.10, to provide coating compositions at several other pigment volume ratios.

Table 3.10 -

Comparative Coating Compositions From Blends of Comparative Example A.7 and Master Formulation				
	Comparative Example A.8	Comparative Example A.9	Comparative Example A.10	Comparative Example A.11
Master Formulation	57.9 g	42.2 g	27.5 g	13.4 g
Comparative Example A.7	22.2 g	37.8 g	52.6 g	66.7 g
PVC	4	7	10	13

#### Example 3.18 and Comparative Example A.12

**[0203]** A master formulation was prepared by combining 329.8 g of Rhoplex™ AC-261 polymer dispersion, 1.7 g Supronil™ HK Black Liquid, 27.7 g Texanol™ coalescent, 58.2 g water, and 42.6 g Natrosol 250HR thickener (2.5% solids in water) while stirring on a bench top stirrer. Next, the aqueous composition of Example 2.8a was combined with the master formulation to prepare the coating composition of Example 3.18. A comparative coating composition was prepared from the comparative aqueous composition of Comparative Example C.3a.

Table 3.5 -

Preparation of Coating Composition and Comparative Coating Composition		
	Example 3.18	Comparative Example A.12
Master Formulation	35.2 g	35.2 g
Example 2.8a	45.0 g	
Comparative Example C.3a		45.0 g
PVC	16	16

Example 3.19 and Comparative Example A.13

**[0204]** A master formulation was prepared by combining 659.6 g of Rhoplex™ AC-261 polymer dispersion, 3.42 g Supronil™ HK Black Liquid, 41.55 g Texanol™ coalescent, 116.4 g water, and 85.2 g Natrosol 250HR thickener (2.5% solids in water) while stirring on a bench top stirrer. Next, the aqueous composition of Example 2.3 was combined with the master formulation to prepare the coating composition of Example 3.19. A comparative coating composition was prepared from the comparative aqueous composition of Comparative A.13.

Table 3.6 -

Preparation of Coating Composition and Comparative Coating Composition		
	Example 3.19	Comparative Example A.13
Master Formulation	36.53 g	36.53 g
Example 2.2a	50.0 g	
Comparative Example C.2a		50.0 g
PVC	16	16

Examples 3.20-3.21 and Comparative A.14

**[0205]** A master formulation was prepared by combining 372.7 g of Rhoplex™ AC-261 polymer dispersion, 1.90 g Supronil™ HK Black Liquid, 23.15 g Texanol™ coalescent, 67.72 g water, and 44.72 g Natrosol 250HR thickener (2.5% solids in water) while stirring on a bench top stirrer. Next, the aqueous compositions of Example 2.4a and Example 2.5a were each combined with the master formulations to prepare the coating compositions of Example 3.20 and Example 3.21, respectively. A comparative coating composition was prepared from the comparative aqueous composition of Comparative C.4a.

Table 3.7 -

Preparation of Coating Compositions and Comparative Coating Composition			
	Example 3.20	Example 3.21	Comparative Example A.14
Master Formulation	32.2 g	32.2 g	32.2 g
Example 2.4a	40.0 g		
Example 2.5a		40.0 g	
Comparative Example C.4a			40.0 g
PVC	16	16	16

Example 4 - Preparation and Evaluation of Coated SamplesPreparation of Coated Samples:

**[0206]** Coated samples were prepared by applying a 76 micron (3 mil) thick wet film of the coating composition onto Opacity Charts (The Leneta Company, Form 3B) with a Bird blade (MED Industries) and allowing the wet film to dry

## EP 1 273 636 A2

at 20 °C and 20% relative humidity for at least 12 hours.

Determination of Scattering Coefficients:

5 **[0207]** The Y-reflectance value of the coated sample was measured over the black part of the chart with a Pacific Scientific Colorguard colorimeter (Gardner Ineotec). The reported Y-reflectance value is an average of three measurements. Scattering coefficients were calculated using the equation

10 
$$S = 2.578 * Y / (1 - Y)^2,$$

where Y represents the Y-reflectance value and the value of 2.578 for the constant coefficient was selected to provide a 2 PVC coating with a scattering coefficient of 1.000. Table 4.1 lists the Y-reflectance values and the calculated scattering coefficients for the coating compositions and the comparative coating compositions with PVC values in the range of 2 to 30.

Table 4.1 -

Y-Reflectance Values and Scattering Coefficients for Coatings Prepared from Coating Compositions and Comparative Coating Compositions				
Coating Composition	Y-Reflectance Value	Scattering Coefficient	PVC	Comments
Example 3.1	0.2310	1.000	2	Example 1.1a
Example 3.3	0.3720	2.432	5	
25 Example 3.4	0.4315	3.441	7	
Example 3.5	0.5665	7.771	15	
Example 3.6	0.6530	13.98	25	
30 Example 3.2	0.6710	15.96	30	
Example 3.8	0.4150	3.126	4	Example 1.2a
Example 3.9	0.5080	5.410	7	
Example 3.10	0.5668	7.786	10	
35 Example 3.11	0.6030	9.863	13	
Example 3.7	0.6160	10.77	15	
Example 3.13	0.398	1.098	4	Example 2.1a
40 Example 3.14	0.491	1.895	7	
Example 3.15	0.520	2.257	8.6	
Example 3.16	0.547	2.666	10	
Example 3.17	0.585	3.397	13	
45 Example 3.12	0.611	4.038	16	
Comparative Example A.1	0.2300	1.000	2	Comparative C.1a
50 Comparative Example A.3	0.3790	2.533	5	
Comparative Example A.4	0.4300	3.412	7	
55 Comparative Example A.5	0.5220	5.889	15	
Comparative Example A.6	0.5640	7.648	25	

Table 4.1 - (continued)

Y-Reflectance Values and Scattering Coefficients for Coatings Prepared from Coating Compositions and Comparative Coating Compositions				
Coating Composition	Y-Reflectance Value	Scattering Coefficient	PVC	Comments
Comparative Example A.2	0.5660	7.748	30	
Comparative Example A.8	0.396	1.085	4	Comparative C.2a
Comparative Example A.9	0.482	1.796	7	
Comparative Example A.10	0.532	2.429	10	
Comparative Example A.11	0.565	2.986	13	
Comparative Example A.7	0.589	3.487	16	

**[0208]** The hiding efficiencies provided by the titanium dioxide particles in the coatings in Table 4.1 were determined by fitting the values for the scattering coefficients and the pigment volume concentration of the titanium dioxide to the following equation:

$$S = AV(1 - BV^{1/3})$$

where S represents the scattering coefficient, V represents the pigment volume concentration of the titanium dioxide, and A and B are constants. Values of B were determined for the coatings containing the composite particles of Example 1.1a, Example 1.2a, Example 2a, the comparative composite particles of Comparative Example C.2a, and the titanium dioxide particles of Comparative Example C.5.

Table 4.2 -

Values of B for Coatings Prepared from Coating Compositions and Comparative Coating Compositions		
Coating Composition	B	Comments
Examples 3.1-3.6	-0.07±0.06	composite particles of Example 1.1a
Examples 3.7-3.11	0.099±0.035	composite particles of Example 1.2a
Examples 3.12-3.17	0.08±0.01	composite particles of Example 2.1a
Comparative Examples A.1-A.6	0.22±0.01	titanium dioxide particles of Comparative Example C.1a
Comparative Examples A.7-A.11	0.17±0.005	comparative composite particles of Comparative Example C.2a
Literature value for titanium dioxide particles	0.23	TiPure™ titanium dioxide particle

**[0209]** The results in Table 4.2 show that the coatings of this invention, as exemplified by Examples 3.1-3.17, have B values of less than or equal to 0.15 (where a negative B value is given within the error limits, this should be interpreted as a B value of 0). This indicates that the titanium dioxide pigment particles in these coatings have scattering coefficients with a linear or quasi-linear relationship to the pigment volume concentration of the titanium dioxide particles contained in the coatings. In comparison, the comparative coatings have significantly lower levels of hiding. The B values for the titanium dioxide contained in the comparative coatings were greater than 0.15. The coating with titanium dioxide particles that were not contained in composite particles, had the largest value for B, indicating significant crowding of the titanium dioxide particles and loss of hiding efficiency.

**[0210]** The Y-reflectance values were also measured for the coatings prepared from Examples 3.18 - 2.21 and Com-

parative Examples A.12 - A.14. A difference of 0.2 units or greater in the Y-reflectance values was visually discernible and was considered to be significant.

[0211] The Y-values for coatings prepared from Example 3.18 and Comparative Example A.12 were measured to be 67.2 and 65.8, respectively. The polymer particles contained in Example 3.18 and the comparative polymer particles of Comparative Example A.12 had the same polymer composition. The polymer particles of Example 3.18 were prepared by the low pH process of this invention. The comparative polymer particles of Comparative Example A.12 were prepared by a polymerization process at a pH above 2.

[0212] The Y-values for coatings prepared from Example 3.19 and Comparative Example A.13 were measured to be 68.0 and 66.6, respectively. The polymer particles contained in Example 3.19 and the comparative polymer particles of Comparative Example A.13 had the same polymer composition. The polymer particles contained in Example 3.19 were prepared by the low pH process of this invention. The comparative polymer particles contained in Comparative Example A.13 were prepared by a polymerization process at a pH above 2.

[0213] The Y-values for coatings prepared from Example 3.20, Example 3.21, and Comparative Example A.14 were measured to be 67.1, 67.0, and 66.3, respectively. The polymer particles contained in Example 3.20, Example 3.21, and the comparative polymer particles of Comparative Example A.14 had the same polymer composition. The polymer particles contained in Example 3.20 and Example 3.21 were prepared by the low pH process of this invention. The comparative polymer particles contained in Comparative Example A.14 were prepared by a polymerization process at a pH above 2.

[0214] The results show that the polymer particles prepared by a polymerization process of this invention provided a coating with higher level of hiding than a comparative coating containing polymer particles prepared by a polymerization process having a pH above 2.

## Claims

### 1. A dry coating comprising:

- a) pigment particles having an average particle diameter of up to 1 micron ( $\mu\text{m}$ ), a surface, and an index of refraction of at least 1.8; and
- b) a polymer matrix for at least partially containing said pigment particles;

said pigment particles in the coating having a light scattering coefficient, S, described by the equation:

$$S=AV(1-BV_{\text{eff}}^{1/3})$$

wherein:

- V is the pigment volume concentration of said pigment particles and is in the range of 5 to 40;
- $V_{\text{eff}}$  is the effective pigment volume concentration of said pigment particles;
- A is a constant with a value greater than 0; and
- B is a constant with a value in the range of from 0 to 0.15.

### 2. A coating as claimed in claim 1 obtainable by or obtained from drying an aqueous dispersion comprising

- a) pigment particles having an average particle diameter of up to 1 micron, a surface, and an index of refraction of at least 1.8; and
- b) polymer particles prepared by polymerization of an ethylenically unsaturated acid and/or acid-functional monomer in an aqueous reaction medium having a pH of less than 2.

### 3. The coating according to claim 1 or claim 2 wherein said pigment particles and at least some of said polymer particles are present as composite particles.

### 4. A coating as claimed in claim 3 obtainable by or obtained from drying an aqueous dispersion comprising composite particles, wherein each one of said composite particles comprises a pigment particle having an average particle diameter of up to 1 micron, a surface, and an index of refraction of at least 1.8; and a plurality of polymer particles, each one of said polymer particles comprising polymerized units of phosphorus acid monomer, having first phosphorus acid groups, such that said plurality of polymer particles are adsorbed on said surface of said one pigment

particle; such that said one composite particle is formed by admixing said one pigment particle and said plurality of polymer particles in an aqueous medium that is substantially free of water soluble polymer bearing second phosphorus acid groups and having a molecular weight of at least 40,000.

5     **5.** The coating according to claim 1 wherein said pigment particles are present as composite particles; wherein each of said composite particles comprises:

a) one of said pigment particles;

b) a first plurality of polymer particles; and

10     c) a second plurality of reacted coupling agents, each one of said reacted coupling agents is covalently bonded to said one pigment particle and to a corresponding one of said first plurality of polymer particles.

**6.** The coating according to claim 3 wherein each of said composite particles comprises:

15     a) one of said pigment particles; and

b) a plurality of polymer particles, each one of said polymer particles comprising polymerized units of phosphorus acid monomer, having first phosphorus acid groups, such that said plurality of polymer particles are adsorbed on said surface of said one pigment particle;

20     such that said composite particle is formed by admixing said one pigment particle and said plurality of polymer particles in an aqueous medium that is substantially free of water soluble polymer bearing second phosphorus acid groups and having a molecular weight of at least 40,000.

**7.** The coating according to claim 3 wherein each of said composite particles comprises:

25     a) one of said pigment particles; and

b) a plurality of polymer particles, each one of said polymer particles comprising polymerized units of phosphorus acid monomer polymerized in an aqueous reaction medium having a pH of less than 2, and having phosphorus acid groups, with said plurality of polymer particles being adsorbed on said surface of said one pigment particle.

30

**8.** A composite particle comprising:

a) a pigment particle; and

35     b) a plurality of polymer particles, each one of said polymer particles comprising at least one reacted complementary functional group forming a covalent bond with said pigment particle.

**9.** A composite particle comprising:

40     a) a pigment particle;

b) a first plurality of polymer particles; and

c) a second plurality of reacted coupling agents, such that each one of said reacted coupling agents is covalently bonded to said pigment particle and to a corresponding one of said first plurality of polymer particles.

45     **10.** A coating composition comprising:

a) a composite particle according to claim 8 or claim 9; and

b) a binder.

50     **11.** A method for preparing a composite particle as claimed in claim 9, the method comprising the steps of:

a) admixing said pigment particle and a second plurality of molecules of a coupling agent, wherein each molecule of said coupling agent comprises a first functional group for reacting with said pigment particle to form a first covalent bond therewith, and a second functional group for reacting with a complementary functional group to form a second covalent bond;

55     b) forming a modified pigment particle by reacting or allowing to react said pigment particle and at least a portion of said first functional groups of said second plurality of molecules of said coupling agent, such that said modified pigment particle has a third plurality of molecules of said coupling agent with reacted first func-

tional groups, covalently bonded thereto;

c) admixing said modified pigment particle and said first plurality of polymer particles, each of said first plurality of polymer particles comprising said complementary functional group; and

d) forming said composite particle by reacting or allowing to react said second functional group of said third plurality of molecules of said coupling agent and said complementary functional group of said first plurality of polymer particles, forming a covalent bond there between, such that at least one of said first plurality of said polymer particles is covalently bonded to one of said third plurality of molecules of said coupling agent.

**12.** An aqueous polymer dispersion comprising:

a) polymer particles comprising polymerized units of phosphorus acid monomer, and having first phosphorus acid groups; and

b) an aqueous medium;

such that said aqueous polymer dispersion is substantially free of water soluble polymer having second phosphorus acid groups and preferably the water soluble polymer has a molecular weight of at least 40,000.

**13.** A composite particle dispersion comprising:

a) composite particles, each of which comprises:

i) a pigment particle having a surface, and

ii) a plurality of polymer particles comprised of polymerized units of phosphorus acid monomer, and having first phosphorus acid groups, wherein said plurality of polymer particles are adsorbed on said surface of said pigment particle; and

b) an aqueous medium;

wherein said composite particle dispersion is substantially free of water soluble polymer bearing second phosphorus acid groups and having a molecular weight of at least 40,000.

**14.** A process for forming a composite particle dispersion as claimed in claim 13, comprising the steps of:

a) preparing an aqueous composition comprising pigment particles and polymer particles having first phosphorus acid groups; wherein said polymer particles comprise polymerized units of phosphorus acid monomer; and said aqueous composition is substantially free of water soluble polymer bearing second phosphorus acid groups and having a molecular weight of at least 40,000; and

b) permitting said polymer particles to adsorb onto said pigment particles to form said composite particles.

**15.** A coating comprising composite particles; wherein each of said composite particles comprises:

a) a pigment particle having a surface; and

b) a plurality of polymer particles comprised of polymerized units of a phosphorus acid monomer and having first phosphorus acid groups, said plurality of polymer particles being adsorbed on said surface of said pigment particle;

such that said composite particles are formed by admixing said pigment particles and said plurality of polymer particles in an aqueous medium; wherein said aqueous medium is substantially free of water soluble polymer having second phosphorus acid groups and a molecular weight of at least 40,000.

**16.** A process for preparing an aqueous dispersion containing polymer particles comprised of polymerized units of phosphorus acid monomer, said process comprising the steps of:

a) adding a phosphorus acid monomer to an aqueous reaction medium; and

b) polymerizing said phosphorus acid monomer at a pH of less than 2 to form said aqueous dispersion of said polymer particles.

**17.** An aqueous dispersion comprising polymer particles that are comprised of polymerized units of phosphorus acid

monomer; wherein said polymer particles are prepared by polymerization of said phosphorus acid monomer in an aqueous reaction medium having a pH of less than 2.

5 18. An aqueous composition comprising at least one composite particle that is comprised of:

- 10 a) a pigment particle having a surface; and  
b) a plurality of polymer particles comprising units of a phosphorus acid monomer that has been polymerized in an aqueous reaction medium having a pH of less than 2, and wherein said plurality of polymer particles are adsorbed on said surface of said pigment particle.

19. An aqueous dispersion comprising polymer particles that are comprised of polymerized units of phosphorus acid monomer; said polymer particles are dispersed in an aqueous medium having a pH of less than 2.

15 20. An aqueous dispersion comprising

- 20 a) pigment particles having an average particle diameter of up to 1 micron, a surface, and an index of refraction of at least 1.8; and  
b) polymer particles prepared by polymerization of an ethylenically unsaturated acid and/or acid-functional monomer in an aqueous reaction medium having a pH of less than 2.

21. A coating formed by drying the dispersion of claims 12, 13, 19 or 20.

Scattering coefficient versus pigment volume concentration

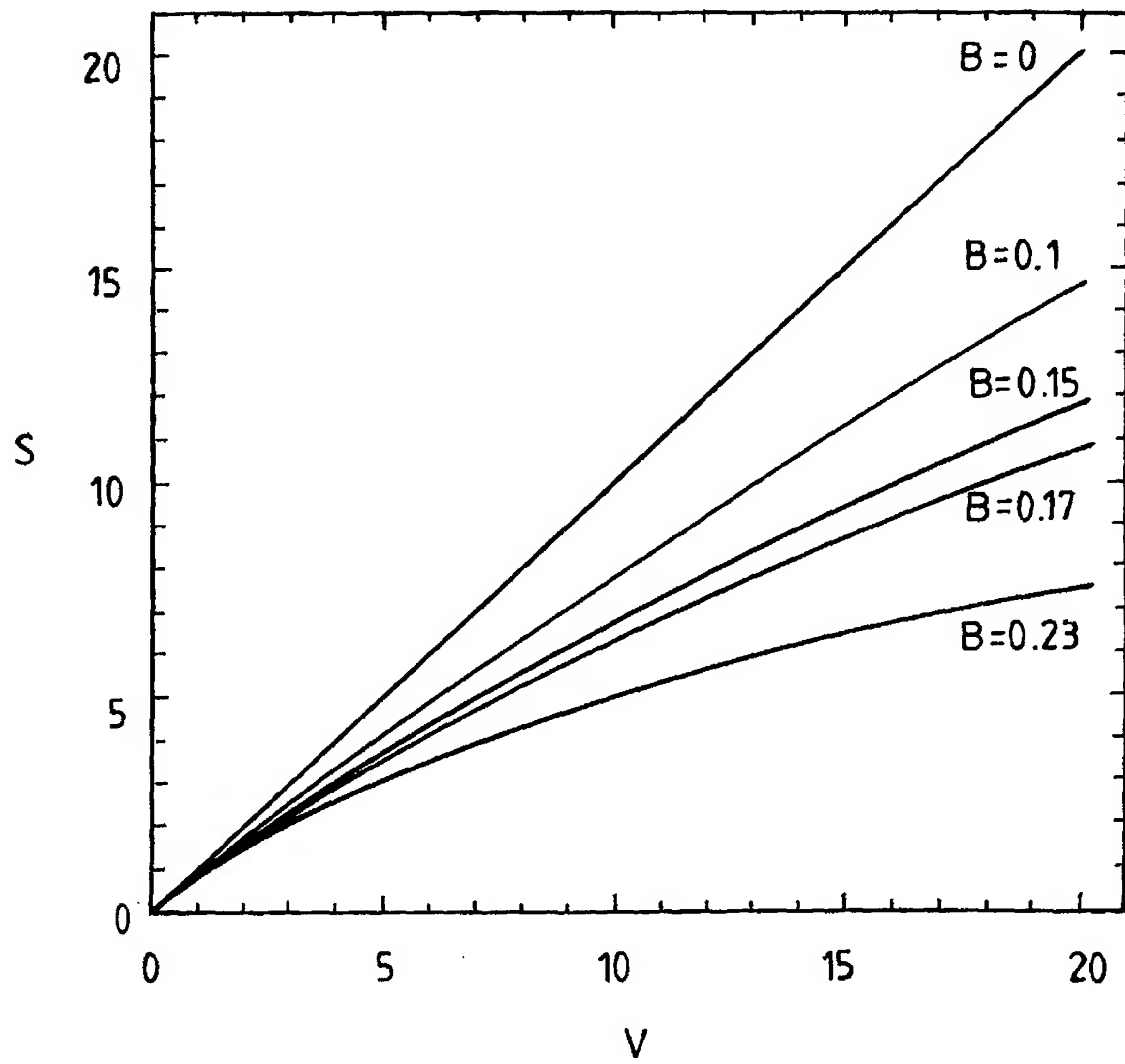


FIG.1.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-176456  
(P2003-176456A)

(43) 公開日 平成15年6月24日 (2003.6.24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 9 D 201/00		C 0 9 D 201/00	4 J 0 3 7
C 0 9 C 1/00		C 0 9 C 1/00	4 J 0 3 8
3/08		3/08	
3/10		3/10	
C 0 9 D 5/02		C 0 9 D 5/02	
審査請求 未請求 請求項の数16 O L 外国語出願 (全 131 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2002-180458 (P2002-180458)	(71) 出願人	590002035 ローム アンド ハース カンパニー ROHM AND HAAS COMPA NY アメリカ合衆国 19106-2399 ペンシル バニア州 フィラデルフィア, インディペ ンデンス モール ウェスト 100
(22) 出願日	平成14年6月20日 (2002.6.20)	(74) 代理人	100073139 弁理士 千田 稔 (外2名)
(31) 優先権主張番号	6 0 / 2 9 9 7 0 1		
(32) 優先日	平成13年6月20日 (2001.6.20)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
(31) 優先権主張番号	6 0 / 3 0 6 9 2 9		
(32) 優先日	平成13年7月20日 (2001.7.20)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
(31) 優先権主張番号	6 0 / 3 1 1 2 0 7		
(32) 優先日	平成13年8月9日 (2001.8.9)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 改良された隠蔽性を有するコーティング、それにより調製された組成物、およびそれを調製する方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 顔料粒子大和ポリマーマトリックスを含むコーティングが提供される。複合体粒子の調製方法、および複合体粒子を含むコーティング組成物も提供される。

【解決手段】 コーティングは、顔料粒子の顔料体積濃度と直線ないし準直線的な関係を有する散乱係数を有する粒子を含む。コーティングは改良された隠蔽性および下層の上の保護コーティングおよび美観付与コーティングとして有用である。共有結合された複合体粒子および複合体粒子を含む水性ディスパージョンを含む、コーティングの調製に有用な組成物を提供する。複合体粒子はそれぞれ、顔料粒子の外部表面への吸着により付着しているか、またはカップリング剤を介して顔料粒子に共有結合されている複数のポリマー粒子を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 1ミクロン以下の平均粒子直径、表面および少なくとも1.8の屈折率を有する顔料粒子、および

b) 該顔料粒子を少なくとも部分的に含むポリマーマトリックスを含むコーティングであって、該顔料粒子が以下の式で表される光散乱定数Sを有するコーティング:

$$S = AV(1 - BV_{eff}^{1/3})$$

式中、Vは該顔料の顔料体積濃度であり、5から40の範囲である;  $V_{eff}$  は該顔料粒子の有効顔料体積濃度である; Aは0より大きい値を有する定数である; Bは0から0.15の範囲の値を有する定数である。

【請求項2】 該顔料粒子が複合体粒子として存在する、請求項1記載のコーティング。

【請求項3】 該複合体粒子のそれぞれが、

a) 該顔料粒子の1つ;  
b) 第1の複数のポリマー粒子; および  
c) 第2の複数の反応されたカップリング剤であって、反応されたカップリング剤のそれぞれは前記顔料粒子および対応する前記第1の複数のポリマー粒子に共有結合されている、を含む請求項2記載のコーティング。

【請求項4】 該複合体粒子のそれぞれが、

a) 該顔料粒子の1つ;  
b) 複数のポリマー粒子であって、該ポリマー粒子のそれぞれがホスホラス酸モノマーの重合単位を含み、第1のホスホラス酸基を有し、該複数のポリマー粒子が該1つの顔料粒子上の表面に吸着されるようにし、該複合体粒子が該1つの顔料粒子と該複数のポリマー粒子とを、第2のホスホラス酸基を有し、少なくとも40000の分子量を有する水溶性ポリマーを実質的に含まない水性媒体中で攪拌することにより形成される、請求項2記載のコーティング。

【請求項5】 該複合体粒子のそれぞれが、

a) 該顔料粒子の1つ;  
b) 複数のポリマー粒子であって、該ポリマー粒子のそれぞれが2未満のpHの水性反応媒体中で重合されたホスホラス酸モノマーの重合単位を含み、ホスホラス酸基を有し、該複数のポリマー粒子が該1つの顔料粒子上の表面に吸着されている、請求項2記載のコーティング。

【請求項6】 a) 顔料粒子、およびb) 複数のポリマー粒子を含み、該ポリマー粒子のそれぞれが該顔料粒子と共有結合を形成する少なくとも1つの反応した相補的官能基を有する、複合体粒子。

【請求項7】 a) 顔料粒子、

b) 第1の複数のポリマー粒子、および  
c) 第2の複数の反応されたカップリング剤を含み、反応されたカップリング剤のそれぞれは前記顔料粒子およ

び対応する前記第1の複数のポリマー粒子に共有結合されている、複合体粒子。

【請求項8】 a) i) 顔料粒子、

ii) 第1の複数のポリマー粒子、および

iii) 第2の複数の反応されたカップリング剤を含み、反応されたカップリング剤のそれぞれは前記顔料粒子および対応する前記第1の複数のポリマー粒子に共有結合されている、複合体粒子、並びに

b) バインダーを含むコーティング組成物。

【請求項9】 複合体粒子の調製方法であって、該複合体粒子が顔料粒子および、該顔料粒子に付着した第1の複数のポリマー粒子を含み、

a) 顔料粒子と第2の複数のカップリング剤分子を混合する工程、ここでカップリング剤のそれぞれの分子は顔料粒子と反応して第1の共有結合を形成する第1の官能基、および相補的な官能基と反応して第2の共有結合を形成する第2の官能基を有する、

b) 顔料粒子と、第2の複数のカップリング剤分子の第1の官能基の少なくとも一部とを反応させ、または反応を許容することにより変性された顔料粒子を形成する工程、ここで変性された顔料粒子は、それらに共有的に結合された反応された第1の官能基を有する第3の複数のカップリング剤を含む、

c) 該変性された顔料粒子および第1の複数のポリマー粒子を混合する工程、ここで該第1の複数のポリマー粒子のそれぞれは相補的な官能基を含む、および

d) 該カップリング剤の第3の複数の分子の第2の官能基と、該第1の複数のポリマー粒子の相補的な官能基とを反応させて、または反応を許容することにより、第1の複数のポリマー粒子の少なくとも1つがカップリング剤の第3の複数の分子の1つと共有結合するようにそれらの間に共有結合を形成し、複合体粒子を形成する工程、を含む方法。

【請求項10】 a) ホスホラス酸モノマーの重合単位を含み、第1のホスホラス酸基を有するポリマー粒子、および

b) 水性媒体、を含む水性ポリマーディスパーションであって、実質的に第2のホスホラス酸基を有する水溶性ポリマーを含まない水性ポリマーディスパーション。

【請求項11】 a) 複合体粒子であって、それぞれが、  
i) 表面を有する顔料粒子、および  
ii) ホスホラス酸モノマーの重合単位で構成され、第1のホスホラス酸基を有する複数のポリマー粒子を含み、複数のポリマー粒子が顔料粒子の表面に吸着されている複合体粒子、並びに

b) 水性媒体を含む複合体粒子ディスパーションであって、複合体粒子ディスパーションが、第2のホスホラス酸基

を有し少なくとも40000の分子量を有する水溶性ポリマーを実質的に含まない、複合体粒子ディスパージョン。

【請求項12】a) 顔料粒子、および第1のホスホラス酸基を有するポリマー粒子を含む水性組成物を調製する工程、ただし該ポリマー粒子はホスホラス酸モノマーの重合単位を有し、該水性組成物は、第2のホスホラス酸基を有し少なくとも40000の分子量を有する水溶性ポリマーを実質的に含まない、

b) 該ポリマー粒子を該顔料粒子上に吸着させ、該複合体粒子を形成する工程を含む、複合体粒子の形成方法。

【請求項13】複合体粒子を含むコーティングであって、

各複合体粒子が、

a) 表面を有する顔料粒子、および

b) ホスホラス酸モノマーの重合単位で構成され、第1のホスホラス酸基を有する複数のポリマー粒子を含み、複数のポリマー粒子が顔料粒子の表面に吸着されており、

該複合体粒子が顔料粒子と複数のポリマー粒子とを水性媒体中で混合することにより調製され、

該水性媒体が第2のホスホラス酸基を有し少なくとも40000の分子量を有する水溶性ポリマーを実質的に含まない、コーティング。

【請求項14】ホスホラス酸モノマーの重合単位で構成されたポリマー粒子を含む水性ディスパージョンの調製方法であって、

a) ホスホラス酸モノマーを水性反応媒体中に加え、および

b) ホスホラス酸モノマーを2未満のpHで重合し、ポリマー粒子の水性ディスパージョンを形成する方法。

【請求項15】ホスホラス酸モノマーの重合単位で構成されたポリマー粒子を含み、該ポリマー粒子がホスホラス酸モノマーを2未満のpHの水性反応媒体中で重合させることにより調製される、水性ディスパージョン。

【請求項16】少なくとも1つの複合体粒子を含む水性組成物であって、

a) 表面を有する顔料粒子、

b) 2未満のpHの水性反応媒体中で重合されたホスホラス酸モノマーの単位を含む複数のポリマー粒子であって、該複数のポリマー粒子は該顔料粒子の表面に吸着されている、水性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、一般に不透明化顔料粒子及びポリマーマトリックスを含有するコーティングに関する。より詳細には、本発明は、不透明化顔料粒子が粒子の体積濃度に対し直線状又は準直線状関係を有する光散乱係数を有するようなコーティングに関する。本発明は、更に、不透明化顔料粒子が複合体粒子であるコーティングに関し、それは少なくとも一つの結合したポリマー粒子

を有する不透明化顔料粒子を含有する無機-有機粒子である。本発明は、更に複合体粒子を調製する方法、及び複合体粒子を含有するコーティング組成物を調製する方法に関する。

【0002】不透明化顔料は、塗料のような不透明コーティングに対し白色度及び不透明性又は「隠蔽性」を与える。これらの顔料は、不透明コーティングを提供し、コーティングされる下面又は基体表面を隠蔽して覆うよう設計される全てのコーティングに存在する。不透明化顔料は、明澄な又は透明であるよう設計されたコーティングには存在しない。不透明化顔料は不透明コーティング、特に塗料に存在する。塗料においては、不透明化顔料は、塗料が白色であれ着色したものであれ、それに拘らず存在する。全ての塗料の不透明化顔料は、着色塗料に追加的に存在する着色性剤又は着色剤としても知られる色彩特定顔料とは、区別される。それは、非白色顔料に特有の色彩又は色調を提供する色彩特定顔料である。

【0003】不透明コーティング及び塗料は、たとえそれがはっきりとした対比色であったとしても、最小のコーティング又は塗料の塗布を使用しつつ、コーティング又は塗料で下面を完全に隠蔽することが出来るような不透明化能力を有することが望ましい。最小の可能な厚さを有するコーティング又は塗料の一度だけの塗布で、下面の完全な被覆が達成されることが非常に望ましい。

【0004】不透明コーティング及び塗料製造業者は、実際に利用される不透明化顔料の量を最小にしながら、特有の不透明化顔料についての理論的な最大隠蔽能力を達成しようとする試みにおいて、規定濃度での不透明化顔料についての隠蔽能力を最大化することにより所望の不透明性を有する不透明コーティング及び塗料を調合することを長い間模索してきた。

【0005】不透明コーティング又は塗料の不透明化能力又は隠蔽力は、コーティングが適用される表面を隠蔽するコーティングの能力の尺度である。不透明化能力は、乾燥塗布コーティングにおける不透明化顔料粒子間の間隔がもたらす機能である。コーティングの不透明化能力は、不透明化顔料の光散乱能力が最大化されるとき最大化される。最大光散乱効率、各粒子の光散乱能力がその隣り合う粒子の光散乱能力と干渉しないような一定の直径及び間隔を有するときに生じる。この状態は、個々の不透明化顔料粒子がお互い分離されるよう十分低濃度の不透明化顔料を含有するコーティングにおいて発生し得る。斯かる低濃度の不透明化顔料を含有するコーティングは、しかしながら、典型的な乾燥コーティング厚さにおいて十分な白色度及び隠蔽を提供しない。望ましい程度の隠蔽及び白色度を達成するには、典型的には高濃度の不透明化顔料を要求する。これらの高濃度においては、不透明化顔料粒子の統計的分布が発生し、不透明化顔料粒子の密集による散乱効率の損失となるような少なくとも幾つかの不透明化顔料粒子がお互い極近く近接し

ている状態をもたらす。

【0006】増加した隠蔽効率は、不透明化顔料粒子の密集を減少させ、不透明化顔料粒子のクラスターを最小化させることにより得られる。一つの方法は、不透明化顔料粒子への吸着を促進する選ばれた化学基を含有するポリマー粒子を使用する。

【0007】例えば、米国特許第5,385,960号は、複合体粒子の水性ディスパージョンを開示し、その複合体粒子はそれぞれが二酸化チタン不透明化顔料粒子に吸着される複数の選択されたポリマーラテックス粒子を含む。選択された重合体ラテックス粒子は、燐酸二水素官能基を有し、それが二酸化チタン粒子の表面への選択された重合体ラテックス粒子の吸着を促進する。

【0008】これらの複合体粒子は改良された隠蔽性を提供するけれども、不透明化顔料粒子により提供される隠蔽効率を増進させる必要性、特に光散乱理論により予測される最大限度の又はその近くの隠蔽値を有するコーティングを得る必要性が未だ存在する。

【0009】理論的隠蔽効率は、顔料粒子の所定濃度から得られることができる最大範囲の隠蔽を意味し、コーティングの散乱係数と顔料濃度との間の直線関係により特徴付けられる。

【0010】二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )は、今日、不透明コーティング及び塗料に利用される最も一般的な不透明化顔料である。従って、本発明は、約200から約280ナノメートル(nm)の最適粒子直径において且つ粒子が粒子直径のオーダーの2ないし3倍の距離だけお互いが離れた間隔であるとき生ずる二酸化チタンの最大不透明化能力との関連において以後説明される。しかしながら、本発明の範囲は、不透明化顔料としての二酸化チタンに限定はされないと理解される。

【0011】二酸化チタンは、大部分のコーティング製造業者、特に塗料製造業者により選択される、最終乾燥コーティングに対し白色度及び不透明性又は「隠蔽性」を与える不透明化顔料である。しかし、二酸化チタンは、典型的にはコーティング配合において最も高価な原材料である。これまで、ある種の量の $\text{TiO}_2$ が与えられたときの隠蔽の程度を最大にしながら、 $\text{TiO}_2$ の量を最小にする多くの技術が採用され、それには：(1)光散乱に関して最適平均粒径及び粒径分布を有する二酸化チタンを使用すること；及び(2)よく分散された二酸化チタンを使用することが含まれる。

【0012】本発明は理論的な隠蔽能と同じかまたはほぼ同じである隠蔽能を有する不透明コーティングを提供する。これらのコーティングは顔料体積濃度と直線的ないし準直線的な関係を有する光散乱係数を有する不透明顔料粒子を含む点に特徴を有する。本発明のコーティングの利点は所望の隠蔽性のレベルを達成するために、コーティングが従来のコーティングと比較して少量の顔料を含むか、および／または少量のコーティング重量で塗

布されることである。本発明のコーティングの使用により、向上した隠蔽能が得られる。

【0013】本発明の第1の態様は、1ミクロン以下の平均粒子直径、表面および少なくとも1.8の屈折率を有する顔料粒子、および該顔料粒子を少なくとも部分的に含むポリマーマトリックスを含むコーティングであって、該顔料粒子が以下の式で表される光散乱定数Sを有するコーティング：

$$S = AV(1 - BV_{eff}^{1/3})$$

式中、Vは該顔料の顔料体積濃度であり、5から40の範囲である； $V_{eff}$ は該顔料粒子の有効顔料体積濃度である；Aは0より大きい値を有する定数である；Bは0から0.15の範囲の値を有する定数である、不透明コーティングに関する。

【0014】本発明の第2の態様は、顔料粒子、および複数のポリマー粒子を含み、該ポリマー粒子のそれぞれが該顔料粒子と共有結合を形成する少なくとも1つの反応した相補的官能基を有する、複合体粒子に関する。

【0015】本発明の第3の態様は、顔料粒子、第1の複数のポリマー粒子、および第2の複数の反応されたカップリング剤を含み、反応されたカップリング剤のそれぞれは前記顔料粒子および対応する前記第1の複数のポリマー粒子に共有結合されている、複合体粒子に関する。

【0016】本発明の第4の態様は、顔料粒子、第1の複数のポリマー粒子、および第2の複数の反応されたカップリング剤を含み、反応されたカップリング剤のそれぞれは前記顔料粒子および対応する前記第1の複数のポリマー粒子に共有結合されている、複合体粒子、並びにバインダーを含むコーティング組成物に関する。

【0017】本発明の第5の態様は、複合体粒子の調製方法であって、該複合体粒子が顔料粒子および、該顔料粒子に付着した第1の複数のポリマー粒子を含み、顔料粒子と第2の複数のカップリング剤分子を混合する工程、ここでカップリング剤のそれぞれの分子は顔料粒子と反応して第1の共有結合を形成する第1の官能基、および相補的な官能基と反応して第2の共有結合を形成する第2の官能基を有する、顔料粒子と、第2の複数のカップリング剤分子の第1の官能基の少なくとも一部とを反応させ、または反応を許容することにより変性された顔料粒子を形成する工程、ここで変性された顔料粒子は、それらに共有的に結合された反応された第1の官能基を有する第3の複数のカップリング剤を含む、該変性された顔料粒子および第1の複数のポリマー粒子を混合する工程、ここで該第1の複数のポリマー粒子のそれぞれは相補的な官能基を含む、および該カップリング剤の第3の複数の分子の第2の官能基と、該第1の複数のポリマー粒子の相補的な官能基とを反応させて、または反応を許容することにより、第1の複数のポリマー粒子の少なくとも1つがカップリング剤の第3の複数の分子の

1つと共有結合するようにそれらの間に共有結合を形成し、複合体粒子を形成する工程、を含む方法に関する。

【0018】本発明の第2、第3、第4および第5の態様は、それぞれ共有結合された複合体粒子、共有結合された複合体粒子を含むコーティング組成物、および共有結合された複合体粒子の製造方法に関する。

【0019】本発明の第6の態様は、ホスホラス酸モノマーの重合単位を含み、第1のホスホラス酸基を有するポリマー粒子、および水性媒体、を含む水性ポリマーディスパーションであって、実質的に第2のホスホラス酸基を有する水溶性ポリマーを含まない水性ポリマーディスパーションに関する。

【0020】本発明の第7の態様は、複合体粒子であって、それぞれが、表面を有する顔料粒子、およびホスホラス酸モノマーの重合単位で構成され、第1のホスホラス酸基を有する複数のポリマー粒子を含み、複数のポリマー粒子が顔料粒子の表面に吸着されている複合体粒子、並びに水性媒体を含む複合体粒子ディスパーションであって、複合体粒子ディスパーションが、第2のホスホラス酸基を有し少なくとも40000の分子量を有する水溶性ポリマーを実質的に含まない、複合体粒子ディスパーションに関する。第6の態様の水性ポリマーディスパーションは、第7の態様の複合体粒子組成物の調製のために適している。第6の態様の水性ポリマーディスパーションは、第7の態様の複合体粒子組成物の調製に適している。

【0021】本発明の第8の態様は、顔料粒子、および第1のホスホラス酸基を有するポリマー粒子を含む水性組成物を調製する工程、ただし該ポリマー粒子はホスホラス酸モノマーの重合単位を有し、該水性組成物は、第2のホスホラス酸基を有し少なくとも40000の分子量を有する水溶性ポリマーを実質的に含まない、該ポリマー粒子を該顔料粒子上に吸着させ、該複合体粒子を形成する工程を含む、複合体粒子の形成方法に関する。

【0022】本発明の第9の態様は、複合体粒子を含むコーティングであって、各複合体粒子が、表面を有する顔料粒子、およびホスホラス酸モノマーの重合単位で構成され、第1のホスホラス酸基を有する複数のポリマー粒子を含み、複数のポリマー粒子が顔料粒子の表面に吸着されており、該複合体粒子が顔料粒子と複数のポリマー粒子とを水性媒体中で混合することにより調製され、該水性媒体が第2のホスホラス酸基を有し少なくとも40000の分子量を有する水溶性ポリマーを実質的に含まない、コーティングに関する。本発明の第6および第7の態様は、第2のホスホラス酸基を有する水溶性ポリマーを実質的に含まない水性媒体を有する組成物に関する。本発明の第8の態様は本発明の第7の態様の組成物の調製方法に関する。本発明の第9の態様は第7の態様の組成物から調製されたコーティングに関する。

【0023】本発明の第10の態様は、ホスホラス酸モノ

マーの重合単位で構成されたポリマー粒子を含む水性ディスパーションの調製方法であって、ホスホラス酸モノマーを水性反応媒体中に加え、およびホスホラス酸モノマーを2未満のpHで重合し、ポリマー粒子の水性ディスパーションを形成する方法に関する。

【0024】本発明の第11の態様は、ホスホラス酸モノマーの重合単位で構成されたポリマー粒子を含み、該ポリマー粒子がホスホラス酸モノマーを2未満のpHの水性反応媒体中で重合させることにより調製される、水性ディスパーションに関する。

【0025】本発明の第12の態様は、少なくとも1つの複合体粒子を含む水性組成物であって、表面を有する顔料粒子、2未満のpHの水性反応媒体中で重合されたホスホラス酸モノマーの単位を含む複数のポリマー粒子であって、該複数のポリマー粒子は該顔料粒子の表面に中着されてる、水性組成物に関する。

【0026】図1は、顔料体積濃度Vの関数としての、ある顔料種についての光散乱係数Sのプロットである。プロットは、0、0.1、0.15、0.17及び0.23のB値を有するコーティングについての光散乱係数と顔料体積濃度との間の関係を示している。

【0027】ここで使用される、用語「(メタ)アクリレート」はアクリレート又はメタクリレートのいずれかを意味し、用語「(メタ)アクリル」はアクリル又はメタクリルのいずれかを意味する。

【0028】ここで使用される「ガラス転移温度」又は「T<sub>g</sub>」はガラス状ポリマーがそれ以上の温度においてポリマー鎖のセグメント運動を行う温度を意味する。ポリマーのガラス転移温度は、次のフォックスの式より予測される(米国物理学会誌、第1巻、3号、123頁(1956)):

【0029】

【式1】

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g(1)}} + \frac{w_2}{T_{g(2)}}$$

【0030】共重合体に対しては、w<sub>1</sub> 及びw<sub>2</sub> は二つのモノマーの重量画分であり、T<sub>g(1)</sub> 及びT<sub>g(2)</sub> は二つの相当するホモポリマーのケルビン単位でのガラス転移温度である。3以上のモノマーを含有するポリマーについては追加の項(w<sub>n</sub>/T<sub>g(n)</sub>)が追加される。代替的に、ポリマー相のT<sub>g</sub>は、例えば、J. ブランドラップ及びE. H. インマーグット、編集による「ポリマーハンドブック」、インターサイエンス社において見出されるホモポリマーのガラス転移点の適当な値を使用して計算される。ここで報告されるT<sub>g</sub>値はフォックス方程式に基づいて計算される。

【0031】ここで使用される、用語「共有結合」は少なくとも一つの電子対を共有する二原子間の結合を意味し、イオン結合、水素結合、化学的吸着及び物理的吸着を含む吸着によって形成される結合、ファンデルワール

ス結合によって形成される結合及び分散力を除く。

【0032】ここで使用される、「ホスホラス酸基 (phosphorus acid group)」は水素原子がイオン化可能であるPOH部位を有するリンオキソ酸又はリンオキソ酸の塩を意味する。その塩又は塩基形において、ホスホラス酸基は、少なくとも一つの酸プロトン置き換える金属イオン又はアンモニウムイオンを有する。ホスホラス酸基の例としては、ホスフィン酸、ホスホン酸、燐酸、ピロホスフィン酸、ピロリン酸、それらの部分エステル及びそれらの塩が挙げられる。

【0033】本発明のコーティングは、ポリマーマトリックスに含まれる不透明化顔料を有する。任意に、コーティングは、また、1以上のエキステンダー粒子及び二次顔料粒子を含有する。不透明化顔料は、ポリマーマトリックス内に分布する粒子として存在する。不透明化顔料粒子は、コーティング内に光散乱部位を提供する。そのコーティングは、少なくとも一つの斯かる不透明化顔料を有し、その粒子は顔料の顔料体積濃度に対し直線又は準直線的関係を有する散乱係数を有する。

【0034】ここで使用される、用語「顔料」、「顔料の種類」、「顔料粒子の種類」及び「顔料粒子種」は本発明のコーティング内での主要な不透明化顔料及びそれら粒子の様々な態様を意味するものとして使用される。

【0035】顔料粒子の形状は重要でなく、如何なる形状のものでもよいが、但し顔料粒子は750nmから300nm、好ましくは700nmから380nmの可視スペクトル領域のスペクトル領域での波長を有するフォトンに散乱することを条件とする。顔料粒子の好適な形状には、正規の球、楕円球、偏長な球、及び不規則球のような球形状；正規の立方体及び菱形のような立方形状；平板、凹型板及び凸型板のような板形状；及び不規則形状が含まれる。球形状を有する顔料粒子は、10nmから1 $\mu$ mの範囲、好ましくは100nmから500nmの範囲、より好ましくは200nmから300nmの範囲の平均直径を望ましくは有する。非球形状の顔料粒子は、1ミクロンまでの、好ましくは500nmまでの、より好ましくは300nmまでのそれらの最大寸法として定義される平均直径を望ましくは有する。顔料粒子の平均直径についての情報は、典型的に顔料粒子供給業者により提供される。

【0036】顔料粒子は、また、ポリマーマトリックスの屈折率よりかなり大きい屈折率を有するものであることが特徴とされる。好適な顔料粒子は、少なくとも1.8、好ましくは少なくとも1.9及びより好ましくは少なくとも2.0の屈折率を有する。様々な材料の屈折率は、D. R. ライド編集による「CRC化学及び物理ハンドブック、第80版」、CRCプレス、米国、フロリダ州、ボカラートン、1999年、4-139から4-146頁に掲載されている。

【0037】顔料粒子は、代替的に、均質な組成物又は2以上の相を持つ不均質な組成物を有する。ある種の不均質顔料粒子は内部コア及び周囲シェル構造を有し、その中で、一種の顔料粒子はコアを形成し、他の種類の粒子はシェルを形成する。コア及びシェル不均質顔料粒子には、完全に又は不完全にコアをカプセル化するシェルを有するコア/シェル粒子；1を超えるコアを有するコア/シェル粒子；二極粒子；及び他相の表面に1相の多数の領域を有する粒子が含まれる。二酸化チタンのような顔料粒子は、1以上のシリカ、アルミナ及びジルコニアの少なくとも一つのコーティングを有することができる。例えば、本発明のコーティングの使用に好適な二酸化チタン粒子のある種の態様は、シリカコーティング及びアルミナコーティングを有する。

【0038】顔料粒子の好適な種には、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、酸化クロム、酸化鉄、酸化鉛、硫化亜鉛、リトポン及びアナターゼ及びルチルのような二酸化チタン型が含まれる。好ましくは、二酸化チタン及び酸化鉛から選択される。より好ましくは、顔料粒子はルチル二酸化チタン及びアナターゼ二酸化チタンから選択される。最も好ましくは、顔料粒子は、ルチル二酸化チタンである。ルチル及びアナターゼ二酸化チタンのような二つの異なる形態の物質を含有するコーティングは、二つの異なる顔料を有すると考えられる。

【0039】2以上の顔料を含有するコーティングにおいては、一つの顔料は、その顔料の顔料体積濃度に対し直線又は準直線的関係を有する散乱係数を有し、残りの顔料はそれらそれぞれの顔料体積濃度の点に関して非直線又は非準直線的関係を有する散乱係数を有することができる。代替的に、コーティングは第一顔料及び第二顔料を有することができ、それぞれの顔料はそのそれぞれの顔料体積濃度に対し直線又は準直線関係を有することができる。

【0040】本発明のコーティングのポリマーマトリックスは、顔料粒子を含有する連続媒体である。ポリマーマトリックスは、代替的にはホモポリマー、コポリマー、相互浸入網目構造ポリマー及び2以上のポリマー又はコポリマーのブレンドである。好適なポリマーマトリックスには、アクリル(コ)ポリマー、酢酸ビニルポリマー、ビニル/アクリルコポリマー、スチレン/アクリルコポリマー、ポリウレタン、ポリウレア、ポリエポキシド、ポリ塩化ビニル、エチレン/酢酸ビニルポリマー、スチレン/ブタジエンポリマー、ポリエステルポリマー及びポリエーテル等及びこれらの混合物が含まれる。一般に、ポリマーマトリックスは、基体への接着、光沢、耐研磨性のような特性、及び耐湿性及び/又は耐溶剤性のようなバリアー特性を有するコーティングを提供する。

【0041】ポリマーマトリックスは、バインダーから形成される。バインダーは、ポリマー又はプレポリマー

物質である。ポリマーは、代替的に溶液ポリマー、エマルジョンポリマー若しくはサスペンションポリマーのような液体媒体で提供され、又はポリマー粉末若しくは押出しポリマーのような固体として提供される。バインダーは、フィルム形成に際し架橋して架橋コーティングを与える反応基を含有することができる。

【0042】代替的に、ポリマーマトリックスは、反応基を含有するポリマー及びそのポリマーの反応基と反応する架橋剤を含有するバインダーから形成される。例えば、ポリアジリジン、ポリイソシアネート、ポリカルボジイミド、ポリエポキシド、ポリアミノプラスト、ポリアルコキシシラン、ポリオキサゾリン、ポリアミン及び多価金属化合物のような慣用な架橋剤が使用されるが、架橋剤はフィルム形成を阻害しないことを条件とする。典型的には、ポリマー乾燥重量に基づいて0から25重量%の架橋剤が使用される。一つの態様においては、ポリマーマトリックスは、熱可塑性ポリマー及び、熱可塑性ポリマーの乾燥重量を基準にして0から1重量%の架橋剤から形成される。第二の態様においては、ポリマーマトリックスは反応基を有するポリマー及び、ポリマーの乾燥重量を基準にして0.05から25重量%の範囲、より好ましくは0.1から20重量%の範囲及び最も好ましくは、1から10重量%の範囲の架橋剤から形成される。

【0043】バインダーとして好適なポリマーは、本発明のコーティングを調製するために使用されるコーティング組成物の適用条件において又はそれ以下でフィルム形成性である。ポリマーは、フォックス方程式により計算された際、 $-60^{\circ}\text{C}$ から $80^{\circ}\text{C}$ の範囲のガラス転移温度を有すべきである。コーティング組成物は、任意に造膜助剤又は可塑剤を含有して適用温度において又はそれ以下で有効フィルム形成温度を有するポリマーを提供する。任意の造膜助剤の濃度は、ポリマー固形分の重量を基準にして1重量%から40重量%の範囲である。

【0044】代替的に、バインダーは、ポリマーマトリックスを形成するために少なくとも一つのプレポリマー物質である。プレポリマー物質は硬化されてポリマーを形成する物質である。プレポリマーバインダーで製造された本発明に従うコーティングは、顔料粒子及びバインダーとして少なくとも一つのプレポリマー物質を含むコーティング組成物を基体上に塗布し、それからその少なくとも一つのプレポリマー物質を重合し又は架橋してポリマーマトリックスを形成する。プレポリマー物質の例は、エチレン性不飽和モノマー及びオリゴマー、並びにイソシアネート基及びアルコール基を含有する組成物のような二液型架橋系である。

【0045】本発明のコーティングは、任意にエキステ

ンダー粒子を含有する。エキステンダー粒子は、ポリマーマトリックスの屈折率と類似の屈折率を有し、光をそれほど散乱しない。エキステンダー粒子は、1.8未満の屈折率を有し、典型的には1.3より大きい又は等しい。エキステンダー粒子は、顔料粒子の平均粒子直径の二倍未満又はそれと等しい平均粒子直径を有するものを小エキステンダー粒子と分類し、顔料粒子の平均粒子直径の二倍より大きい平均粒子直径を有するものを大エキステンダー粒子と分類する。異なる平均粒子直径を有する顔料粒子の1種以上を含有するコーティングにおいて、エキステンダー粒子は、一種類の顔料粒子が小エキステンダー、及び第二の種類顔料粒子が大エキステンダーであり得る。好適なエキステンダーには、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、雲母、クレー、焼成クレー、長石、霞石、閃長岩、ウォラストナイト、珪藻土、珪酸アルミナ、非フィルム形成性ポリマー粒子、酸化アルミニウム、シリカ、及びタルクが含まれる。エキステンダーの他の例としては、ポリスチレン及びポリ塩化ビニルビーズのような固体ビーズ顔料としても当業界で知られる固体ビーズエキステンダーが挙げられる。

【0046】本発明のコーティングは、任意に第二粒子を含有する。第二顔料粒子は、ポリマーマトリックスの屈折率より少ない屈折率を有する。第二顔料粒子は、空気空隙を含有するポリマー粒子のような空気空隙を含有する顔料粒子を含む。空気空隙は、1に近い又は等しい屈折率を有するものであることが特徴とされる。空気空隙体積は、コーティングの全顔料体積の一部と考えられるが、一方でポリマー成分はエキステンダー粒子の体積の一部と考えられる。第二顔料粒子のポリマー成分の屈折率はポリマーマトリックスの屈折率と同等か等しい。1以上の空隙及び小胞(vesiculated)ポリマー粒子を含有するポリマー粒子のようなマイクロスフェアを含む第二顔料粒子は、米国特許第4,427,835号；米国特許第4,920,160号；米国特許第4,594,363号；米国特許第4,469,825号；米国特許第4,468,498号；米国特許第4,880,842号；米国特許第4,985,064号；米国特許第5,157,084号；米国特許第5,041,464号；米国特許第5,036,109号；米国特許第5,409,776号；及び米国特許第5,510,422号に記載されている。

【0047】顔料粒子、エキステンダー粒子及び第二顔料粒子は、それらの平均粒子直径及び屈折率に従い、ここでは次のように定義される。

【表1】

表 1

	屈折率	平均粒子直径
顔料粒子	1.8 よりも大	1 ミクロン以下
小エキステンダー粒子	1.3 から 1.8 未満	顔料粒子の平均直径の2倍以下
大エキステンダー粒子	1.3 から 1.8 未満	顔料粒子の平均直径の2倍よりも大
第二顔料粒子	1.3 未満	1 ミクロン以下

【0048】本発明のコーティングは、コーティングの全体積を基準にして5から40容量%、好ましくは6から30容量%及びより好ましくは8から25容量%の顔料粒子を含有する。コーティングは、コーティングの全容量を基準にして30から95容量%、好ましくは35から90容量%及びより好ましくは40から85容量%のポリマーマトリックスを含有する。コーティングは、コーティングの全容積を基準にして0から70容量%、好ましくは0から65容量%及びより好ましくは0から60容量%のエキステンダー粒子を含有する。コーティングは、コーティングの全容量を基準にして0から20容量%、好ましくは0から17容量%及びより好ましくは0から15容量%の第二顔料粒子を含有する。

【0049】各種の顔料粒子の顔料体積濃度(PVC)は、コーティングの総体積を基準にした、その顔料の粒子によって占められる体積のパーセンテージである。1種類以上の顔料粒子を含有するコーティングについては、単一種類の顔料粒子のPVC、 $V_i$  は式1aで表される：

$$V_i = 100 V_{p, i} / V_c$$

【0050】ここで $V_{p, i}$  は単一種類の顔料粒子の体積であり、 $V_c$  はコーティングの総体積である。コーティングの総体積は、顔料粒子、第二顔料粒子、ポリマーマトリックス、小エキステンダー粒子及び大エキステンダー粒子の全てを含むコーティング全成分の体積の合計である。PVCは、一般に単位無しで又はパーセンテージとして報告される。例えば、コーティングの全体積の20容量%を占める顔料を有するコーティングは、20又は20%として報告されるPVCを有する。

【0051】単一種類の顔料粒子についての有効PVCは、大エキステンダー粒子を含むこと無くコーティングの体積を基準にして顔料粒子により占められる体積のパーセンテージである。単一種類の顔料粒子についての有効顔料体積濃度 $V_{eff, i}$  は式1bで表される：

$$V_{eff, i} = 100 V_{p, i} / (V_c - V_{le})$$

ここで $V_{le}$  は、大エキステンダー粒子の体積である。

【0052】コーティングにおいて顔料により提供される隠蔽効率は、オフィシャルダイジェスト、第31巻(408)、52頁(1959年)においてスティーグにより記載された仮説を使用する光散乱理論から計算される。この仮説は、下記式2に従い、その顔料粒子のPVCの関数として、顔料についてのクーベルカ-ムンク

(Kubelka-Munk) 光散乱係数 $S_i$ を計算する：

$$S_i = A_i V_i / (1 - B_i V_{eff, i}^{1/3})$$

【0053】ここでA及びBは、定数である。その顔料の粒子についての理論的隠蔽効率を提供する顔料を有するコーティングは、 $V_i$  に直線的に比例する光散乱係数、 $S_i$  を有する。式2において、理論的な隠蔽効率を提供する顔料は、0に等しい $B_i$  値を有する。顔料体積濃度に対し準直線関係を有する光散乱係数を有する顔料は、0より大きく0.15までの範囲、好ましくは0より大きく0.14までの範囲及びより好ましくは0より大きく0.1までの範囲の $B_i$  値を有する。光散乱係数は、一般に $\text{ミル}^{-1}$  (1ミル=25.4ミクロン) のような長さの逆数の単位で表される。

【0054】コーティングにおける顔料粒子の選択された種類についての $B_i$  値は、選択顔料粒子のPVCが異なる点を除き一定の組成を有する少なくとも三つのコーティングのY-反射率値を測定することにより決定され得る。各コーティングの光散乱係数は、下記式3を使用して、コーティングについてのY-反射率値、 $Y_j$  から計算される：

$$S_j = C Y_j / (1 - Y_j)^2$$

【0055】ここでCは、定数である。例えば、F. W. ビルマイヤー及びR. L. アブラムス、ジャーナルオブペイントテクノロジー、第45巻(579)、6～23頁(1973年)に記載されている。次に、選択顔料粒子についての $B_i$  値は、式4を使用してコーティングについての光散乱係数から決定される：

$$S_i = A_i V_i / (1 - B_i V_{eff, i}^{1/3}) + K$$

【0056】パラメーターKは定数であり、他の種類の顔料粒子、第二顔料粒子及びエキステンダー粒子等の選択顔料粒子以外のソースからのコーティングにおける光散乱への寄与率を含む。

【0057】例えば、Y反射率値は、10、15及び20のPVC値において顔料粒子としての二酸化チタンを含有する一連のコーティングについて測定される。コーティングは、また、ポリマーマトリックスとしてのアクリルポリマー及び体積濃度15においての大エキステンダー粒子として炭酸カルシウムを含有する。この一連のコーティングにおいては、大エキステンダー粒子の体積は15で一定であり、一方ポリマーマトリックスの体積は10、15及び20のPVC値を有するコーティング

についてそれぞれ75, 70及び65である。コーティングについての光散乱係数は式3に従いY反射率から計算される。次に、 $A_i$ 、 $B_i$ 及びKは式4に従い光散乱係数から計算される。

【0058】本発明のコーティングは、任意に複合体粒子形態である、顔料粒子を含有する。各複合体粒子は、複数のポリマー粒子に囲まれた単一中心顔料粒子を含有する。ポリマー粒子は各顔料粒子表面と結合し、近接粒子間の接触を最小にする。好適な複合体粒子は、ポリマー粒子による顔料粒子の完全又は部分的な表面被覆を有する顔料粒子を含む。但し、ポリマー粒子は隣接する顔料粒子間の接触を防止するために顔料粒子を十分包み込むことを条件とする。

【0059】複合体粒子に含まれるポリマー粒子は、典型的にはゲル浸透クロマトグラフィーで測定して少なくとも50, 000、好ましくは少なくとも250, 000及び最も好ましくは少なくとも500, 000の重量平均分子量、 $M_w$ を有する。ポリマー粒子は、10 nmから1ミクロンの範囲、好ましくは75から500 nmの範囲及びより好ましくは80から200 nmの範囲の平均粒径を有することができる。しかしながら、顔料粒子として二酸化チタン又は同様の大きさの他の顔料粒子を含有する複合体粒子について、最大隠蔽力は、典型的には40から250 nmの範囲、好ましくは50 nmから200 nmの範囲及びより好ましくは80から150 nmの範囲の平均粒径を有するポリマー粒子で得られる。ポリマー粒子の直径は、準弾性光散乱技術により測定される。

【0060】ポリマー粒子のガラス転移温度は、典型的には $-60^{\circ}\text{C}$ から $120^{\circ}\text{C}$ の範囲である。好ましくは、ポリマー粒子は、少なくとも $20^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは少なくとも $35^{\circ}\text{C}$ 及び最も好ましくは少なくとも $50^{\circ}\text{C}$ のガラス転移温度を有する。

【0061】ポリマー粒子は、典型的にはエチレン性不飽和モノマーの付加重合により調製される。ポリマー粒子は、官能基又は官能基への前駆体を有するエチレン性不飽和モノマーを重合することにより官能基が与えられる。そのモノマーは以後ここでは、「第一モノマー」と称される。その第一モノマーは、重合されて官能基を有するホモポリマーを調製するか、又は代替的に、ここでは「第二モノマー」と称される少なくとも一つの他のエチレン性不飽和モノマーとの混合物中で重合され、官能基を有するコポリマーを調製する。代替的に、ポリマー粒子は、官能基への前駆体である基を有する第一モノマーを重合することにより調製される。ポリマー粒子の重合後に、前駆体基は官能基を提供するために変換される。前駆体基の例は、酸化されてアルデヒド基又はカルボン酸基のいずれかになるアルコール基、又はアジリジンと反応してアミン基を形成するカルボン酸基である。

【0062】好適な第一モノマーには、イソシアネート

基、アセトアセトキシ基、アルデヒド基、エポキシド基、及びホスホラス酸基のような強酸基又は強酸基の塩を有するモノマーを含む。好適な第二モノマーには、スチレン、ブタジエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル、ビニルバーサテート(vinyl versate)、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸の種々の $C_1$ から $C_{40}$ のアルキルエステル；例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、 $n$ -ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、 $n$ -オクチル(メタ)アクリレート、 $n$ -デシル(メタ)アクリレート、 $n$ -ドデシル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オレイル(メタ)アクリレート、パルミチル(メタ)アクリレート及びステアリル(メタ)アクリレート；イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、2-ブromoエチル(メタ)アクリレート、2-フェニルエチル(メタ)アクリレート及び1-ナフチル(メタ)アクリレート等のその他の(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート等のアルコキシアルキル(メタ)アクリレート、マレイン酸エチル、フマル酸ジメチル、アコニット酸トリメチル及びイタコン酸エチルメチルのようなエチレン性不飽和ジ-及びトリ-カルボン酸のモノ-、ジ-、トリアルキルエステル及び無水物；及び(メタ)アクリル酸、イタコン酸、フマル酸及びマレイン酸のようなカルボン酸含有モノマーが挙げられる。

【0063】エチレン性不飽和モノマーは、また、代替的に分子量を上げ、及びポリマー粒子を架橋するために有効な少なくとも一つの多エチレン性不飽和モノマーを含む。多エチレン性不飽和モノマーの例としては、アリル(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、トリビニルベンゼン及びジビニルナフタレンが挙げられる。

【0064】官能基を含有する好適なポリマー粒子は、単一ポリマー相及び1を超えるポリマー相を有するポリマー粒子双方を含む。2相以上を含有するポリマー粒子は、例えば、コア/シェル粒子、コアシース粒子、コアを不完全にカプセル化するシェル相を有するコア/シェ

ル粒子、多数のコアを有するコア／シェル粒子、内部侵入網目構造粒子、各相が分離しているが接続しているローブを形成する二極性モルホロジーを有する粒子及び別のポリマー相の表面に多数の領域を有する粒子を含む種々のモルホロジーを有する。代替的に、ポリマー粒子は、長円形又は棒状形のような非球形を有する。好ましくは、ポリマー粒子は、球形である。2以上の相を含有するポリマー粒子は、官能基がポリマー粒子の外面に接触していることを条件として、1以上の相において官能基を含有することができる。

【0065】ポリマー粒子は、エチレン性不飽和モノマーの共重合を与える如何なる方法によっても調製される。好適な方法は、例えば、米国特許第5,356,968号及び米国特許第5,264,530号に記載された方法を含むサスペンション又はエマルジョン重合を含む。ポリマー粒子は、また、溶液重合及び当分野で公知の種々の方法によるその後の溶液ポリマーからポリマー粒子への変換により調製される。重合法は、典型的には水又は有機溶媒の存在下で遂行される。ポリマー粒子の水性ディスペーションを調製するエマルジョン重合技術は、ポリマー業界ではよく知られており、多段階重合法を含む。開始剤、連鎖移動剤及び界面活性剤のような種々の合成助剤が、任意に重合において利用される。好ましくは、ポリマー粒子は水性エマルジョン重合により調製される。

【0066】本発明の第二及び第三の態様によれば、複合体粒子は直接的に又は間接的に、そのいずれかで顔料粒子の表面に共有結合される顔料粒子を有する。ここで「共有結合された複合体粒子」と称される斯かる複合体粒子は、顔料粒子及びポリマー粒子間の共有結合により顔料粒子に直接結合しているポリマー粒子を有する。代替的に、ポリマー粒子は、顔料粒子の表面との共有結合及びポリマー粒子との第二の共有結合を有する結合を通して顔料粒子に間接的に結合している。

【0067】本発明の第二の態様において、顔料粒子表面との共有結合は、顔料粒子表面と反応性であり、ここで「相補的官能基」と称される官能基を含有するポリマー粒子を反応させて形成される。この態様において、反応した相補的官能基は、顔料粒子表面との共有結合を形成する。代替的に、第三の態様において、共有結合された複合体粒子は、顔料粒子及びポリマー粒子間の結合機構を含有して形成される。その結合機構は、反応して顔料粒子の表面と共有結合を形成する第一官能基及びポリマー粒子の相補的官能基と反応して第二共有結合を形成する第二官能基を有する選択されたカップリング剤からのものである。

【0068】共有結合した複合体粒子は、次の群から選択された物質を含有する表面を有する顔料粒子から調製される：金属、金属酸化物、硫化物、塩、非金属、非金属硫化物、非金属酸化物及びこれらの混合物。顔料粒子

の表面は、顔料粒子の本来の表面である。代替的に、顔料粒子の表面は表面処理をその上に有する表面であり、その表面処理は共有結合を形成するための好適な表面を提供する。共有結合は、如何なる任意のコーティング又は表面処理を含む顔料粒子の表面上に又は表面における原子と形成される。水の存在下で、顔料粒子の表面は、典型的には水酸基を有する。

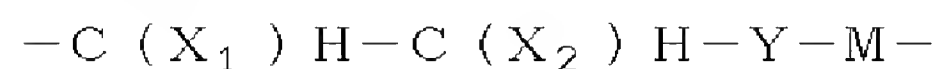
【0069】共有結合した複合体粒子を調製する好適なポリマー粒子は、顔料粒子及びカップリング剤の第二官能基と共有結合を形成することが出来る相補的官能基を有する。好適な相補的官能基には、アセトアセトキシ基、1,3-ジカルボニル基、アルデヒド、酸、アミン、エポキシド、イソシアネート、チオラン、イソチオシアネート、アルコール、カルボジイミド、アジリジン、ハロアルカン及びハロフェニルが含まれる。一態様によれば、ポリマー粒子は、重合単位として、イソシアナトエチルメタクリレート、ジメチルメタ-イソプロペニルベンジルイソシアネートのようなイソシアネートモノマー；アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレートのようなアセトアセトキシモノマー；アクロレイン及びメタクロレインのようなアルデヒドモノマー； $\alpha$ -ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、アミノブチル（メタ）アクリレート、アミノエチル（メタ）アクリレート、アミノプロピル（メタ）アクリレート；及びオキサゾリジノエチル（メタ）アクリレートのようなアミンモノマー；グリシジル（メタ）アクリレートのようなエポキシモノマー；（メタ）アクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、 $\beta$ -アクリロキシプロピオン酸、エタクリル酸、 $\alpha$ -クロロアクリル酸、 $\alpha$ -ビニルアクリル酸、クロトン酸、 $\alpha$ -フェニルアクリル酸、桂皮酸、クロロ桂皮酸、及び $\beta$ -スチリルアクリル酸のようなカルボン酸；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート及び3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートを含むヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートのようなヒドロキシ含有モノマー；ブromoプロピル（メタ）アクリレートのようなハロゲン化モノマー；及びハロメチル-スチレンから選択された第一モノマーを含有する。

【0070】共有結合した複合体粒子は、顔料粒子とポリマー粒子を混合し、ポリマー粒子の相補的官能基と顔料粒子を反応させ又は反応を許容することにより形成される。任意に、反応は、触媒の存在下で遂行される。反応した相補的官能基は顔料粒子と共有結合を形成する。試薬が、任意に相補的官能基をより反応性の基に変換させるために含有させられる。一態様において、共有結合した複合体粒子は、ポリマー粒子を含有する水性ディスペーション中で乾燥顔料粒子と混合することにより形成される。

【0071】一態様において、共有結合した複合体粒子は顔料粒子を含有する水性ディスペーションを調製し

て、その後水性顔料粒子ディスパージョンとポリマー粒子を含有する水性ディスパージョンとを混合することにより形成される。

【0072】反応して顔料粒子の表面に結合したポリマー粒子を有する複合体粒子の共有結合を形成する相補的官能基は、アジリジン、エポキシド及びチオランから選択される。相補的官能基は、顔料粒子の表面上の原子、Mと結合されたヒドロキシル又はスルフィド基と反応する。ポリマー粒子は、エーテル又はチオールエーテル結合により顔料粒子と結合される。連結結合は、次の構造式で表される：



ここで： $X_1$  は -OH、-SH又は-NHであり、 $X_2$  は-Hである；または $X_2$  は -OH、-SH又は-NHであり、 $X_1$  は -Hである；YはO又はSであり、Mは顔料粒子中の原子であり、Ti、Al、Zr、Si、Zn、Cr、Sn、Fe、C及びPbから選択される。基  $-C(X_1)H-C(X_2)H-$  は、ポリマー粒子と結合された反応した相補的官能基である。

【0073】代替的に、共有結合した複合体粒子は、結合機構を通して顔料粒子の表面と間接的に結合しているポリマー粒子を有し、その結合機構は反応したカップリング基でありエーテル結合、チオールエーテル結合及びシロキサンエーテル結合から選択される結合により顔料粒子の表面上で又は表面において原子と結合される。顔料粒子表面上の又は表面においての原子は、Ti、Al、Zr、Si、Zn、Cr、Sn、Fe、C及びPbからなる群から選択される。結合機構は、また、エステル、アミド、エーテル、ウレタン、チオールエーテル、アミン及びウレイドから選択される少なくとも一つの基によりポリマー粒子に結合される。

【0074】結合機構を通して顔料粒子の表面に間接的に結合されたポリマー粒子を有する共有結合された複合体は、顔料及びカップリング剤と混合させることにより形成される。カップリング剤は、第一官能基及び第二官能基を有する。カップリング剤の第一官能基は、顔料粒子と反応し、又は反応が許容されて変性顔料粒子を形成する。カップリング剤の反応した第一官能基は、最初に顔料粒子と共有結合を形成し、それにより変性顔料粒子を形成する。次に、変性顔料粒子はポリマー粒子と混合され、顔料粒子に共有結合されているカップリング剤の第二官能基とポリマー粒子の相補的官能基と反応させ、又は反応が許容されて共有結合した複合体粒子を形成する。カップリング剤の第二官能基及びポリマー粒子の相補的官能基との反応は、同様に共有結合を形成する。そのような態様において、ポリマー粒子は、結合機構により顔料粒子の表面に結合させられ、この結合機構は顔料粒子表面との共有結合、およびポリマー粒子との第二の共有結合を形成する分子鎖である。結合機構は反応したカップリング剤により形成される。

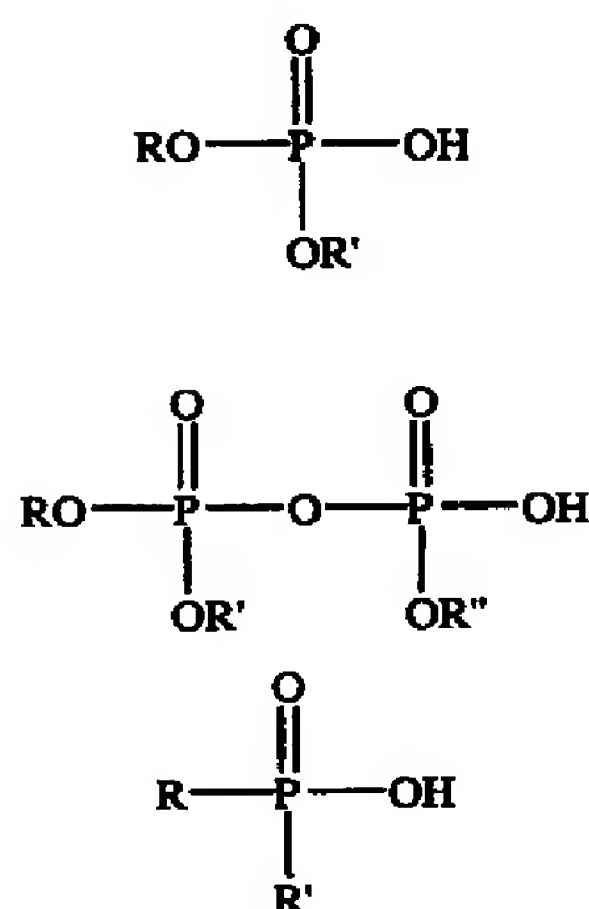
【0075】カップリング剤は、典型的には10,000未満、好ましくは1,000未満及び最も好ましくは500未満の分子量を有する。反応したカップリング剤は、顔料粒子と共有結合を形成する反応した第一官能基を有し、ポリマー粒子と共有結合を形成する反応した第二官能基を有する。代替的に、カップリング剤は、また、1より多い第一官能基を含有するが、但しカップリング剤は、唯一の顔料粒子に結合される。代替的に、カップリング剤は、また、1より多い第二官能基を含有する。例えば、3-アミノプロピル-トリメトキシシランのようなカップリング剤は、第一官能基として3個のトリメトキシシラン基を有している。このカップリング剤は、顔料粒子と1,2又は3個の共有結合を形成することができる。同様に、カップリング剤は、代替的に1より多い第二官能基を含有し、代替的に単一のポリマー粒子と1より多い共有結合を形成し、又は2以上のポリマー粒子と多数の個々の共有結合を形成することができる。複合体粒子を形成する好適なカップリング剤濃度は、相補的官能基の各当量について第二官能基の0.1から50当量の濃度である。

【0076】顔料粒子に対するカップリング剤を結合するための好適な第一官能基は、アルコキシシラン、アシロキシシラン及びシラノールを含む。

【0077】ポリマー粒子の相補的官能基との反応に好適な第二官能基の例としては、例えば、アルコール、アミン、尿素及びアルデヒドから選択される相補的官能基と反応するイソシアネート及びイソチオシアネート；アセトアセトキシ基及びアミンから選択される相補的官能基と反応するアルデヒド基；アルデヒド基及びアミンから選択される相補的官能基と反応するアセトアセトキシ基；アルコール、カルボン酸、アミン及びメルカプタンから選択される相補的官能基と反応するエポキシド、チオラン及びアジリジン；カルボン酸、アルコール、アミン及びメルカプタンから選択される相補的官能基と反応するカルボジイミド；アミン、およびカルボン酸から選択される相補的官能基と反応するハロアルカン及びハロメチルフェニル基；エポキシド、アジリジン、チオラン、アセトアセトキシ基、イソシアネート、イソチオシアネート及びカルボジイミドから選択される相補的官能基と反応するアミン及びチオール；及びエポキシド、アジリジン、チオラン、及びカルボジイミドから選択される相補的官能基と反応するカルボン酸が挙げられる。

【0078】好適なカップリング剤の例としては、4-アミノブチルメチルジエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルジエチルイソプロポキシシラン及び3-アミノプロピルトリメトキシシランのようなアミノシラン；(3-グリシドキシプロピル)メチルジメトキシシラン及び2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランのようなエポキシシラン；(メルカプトメチル)ジメチルエトキシシラ

ン、3-メルカプトプロピルトリイソプロポキシシラン及びジ-4-メルカプトブチルジメトキシシランのようなメルカプトシラン；3-メタクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン及び3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランのようなメタアクリロシラン；3-クロロプロピルトリメトキシシラン、4-ブromoブチルメチルジブトキシシラン及び5-ヨードヘキシルジエチルメトキシシランのようなハロアルキルシラン；3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン及び3-イソチオシアナトプロピルメチルジメトキシシランのようなイソ（チオ）シアナトシラン；3-ヒドロキシブチルイソプロピルジメトキシシラン、ビス（2-ヒドロキシエチル）-3-アミノプロピルトリエトキシシランのようなアルコール官能性シラン；（プロピルトリメトキシシラン）スルフィド末端ポリ（ヒドロキシエチルアクリレート）；ブromoフェニルトリメトキシシラン及び（2-（ヨードフェニル）エチル）エチルジメトキシシランのようなハロフェニルシラン；ビス（クロロメチルフェニル）ジメトキシシラン及びブromoメチルフェニルジメチルイソプロポキシシランのようなハロメチルフェニルシラン；ビス（プロピルトリメトキシ）カルボジイミド及びN-エチル-N'-（プロピルエトキシジメトキシシラン）-カルボジイミドのようなカルボジイミドシラン；3-（トリメトキシシリル）プロパノール及び（プロピルトリメトキシシラン）スルフィド末端メチルメタクリレート-アクロレインコポリマーのようなアルデヒド官能性シラン；及び（3, 5-ヘキサレンジオン）トリエトキシシラン、3-（トリメトキシシリル）プロピルアセトアセテート及び（ブチルトリエトキシシラン）スルフィド末端メチルメタクリレート-ブチルアクリレートアセトアセトキシエチルメタクリレートコポリマーの



【0084】ここでRはアクリロキシ、メタクリロキシ又はビニル基を有する有機基であり；及びR'及びR''は、独立にH及び第二の有機基から選択される。第二有機基は代替的に飽和又は不飽和である。

【0085】好適なホスホラス酸モノマーとしては、ア

ような1, 3-ジケトン官能性シランが挙げられる。

【0079】好適な相補的官能基と顔料粒子間の反応；第一官能基と顔料粒子間の反応；及び第二官能基と好適な相補的官能基間の反応を含む反応群の一つは、触媒の存在下で任意に遂行される。例えば、第二官能基としてのイソシアネート基及び相補的官能基としてのアルコールとの間の反応に関しては、第三級アミン及びスズ塩が好適な触媒である。第一官能基、第二官能基及び相補的官能基の反応の程度は、赤外分光分析法、核磁気共鳴分光分析法及び紫外-可視分光分析法のような慣用の分析技術を使用して決定される。

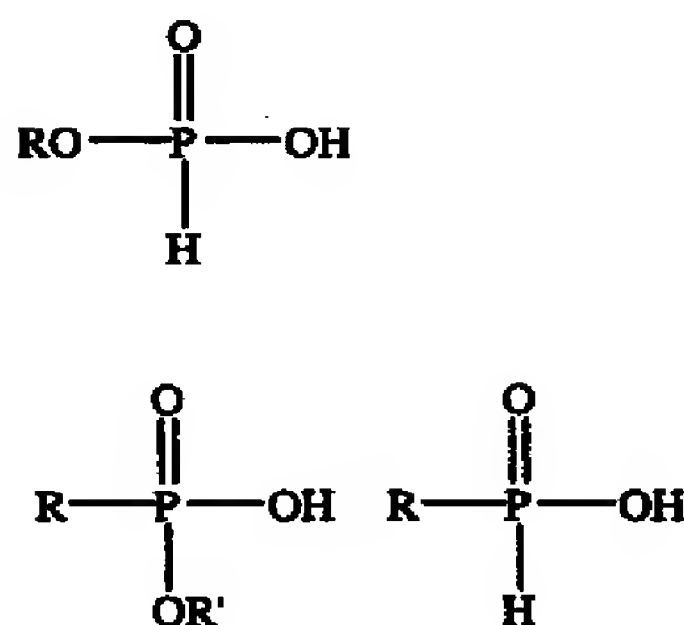
【0080】吸着ポリマー粒子を含有する複合体粒子は、理論的又は準理論的隠蔽性を有するコーティングを調製するのに有用である。官能基としてホスホラス酸基又はホスホラス酸基の塩を有するポリマー粒子は、顔料粒子の表面に吸着される。ホスホラス酸基は、ポリマー骨格へのペンダントであり、ここでは「第一ホスホラス酸基」と称される。第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子を含有する複合体粒子は、選択されたプロセス及び選択された組成物から調製される。

【0081】第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子は、少なくとも一つのホスホラス酸モノマー及び任意に少なくとも一つの第二モノマーを含むエチレン性不飽和モノマーの重合により調製される付加ポリマーである。

【0082】ホスホラス酸モノマーは少なくとも一つのエチレン性不飽和及びホスホラス酸基を含有する。ホスホラス酸モノマーは、ホスホラス酸基の酸形又は塩である。ホスホラス酸モノマーの例としては、

【0083】

【化1】



ルコールの麟酸二水素エステルのような麟酸二水素官能性モノマーを含み、そのアルコールは、また、ビス（ヒドロキシ-メチル）フマレート又はイタコネートのアリルホスフェート、モノ-又はジ-ホスフェート、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート及び3

- ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート等をはじめとするヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートのホスフェート等のような (メタ) アクリル酸エステル誘導体のような重合性ビニル又はオレフィン基を含有する。他の好適なホスホラス酸モノマーとしては、WO 99/25780 A1 に開示されたような、ホスホン酸ビニル、ホスホン酸アリル、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンホスホン酸、 $\alpha$ -ホスホノスチレン、2-メチルアクリルアミド-2-メチルプロパンホスホン酸をはじめとするホスホネート官能モノマーである。更に好適なホスホラス酸モノマーは、米国特許第4,733,005号で開示されたような、ヒドロキシホスフィニルメチルメタクリレートをはじめとする1,2-エチレン性不飽和 (ヒドロキシ) ホスフィニルアルキル (メタ) アクリレートモノマーである。

【0086】好ましいホスホラス酸モノマーは、燐酸二水素モノマーであり、それは2-ホスホエチル (メタ) アクリレート、2-ホスホプロピル (メタ) アクリレート、3-ホスホプロピル (メタ) アクリレート及び3-ホスホ-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートを含む。

【0087】一つの代替的態様においては、ホスホラス酸モノマーはホスホラス酸基及びその塩を含有する飽和化合物のような不純物を除去するため重合前に処理される。ホスホラス酸基を含有する飽和化合物の例としては、無機燐酸塩、燐酸、亜燐酸、及び燐酸の2-ヒドロキシエチルエステル及びそれらの塩が挙げられる。

【0088】第二モノマーはホスホラス酸モノマーでないエチレン性不飽和モノマーである。好適な第二モノマーには、スチレン、ブタジエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル、ビニルバーサテート (vinyl versate)、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、(メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリル酸の種々のC<sub>1</sub> からC<sub>40</sub> のアルキルエステル；例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、n-ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、n-オクチル (メタ) アクリレート、n-デシル (メタ) アクリレート、n-ドデシル (メタ) アクリレート、テトラデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、オレイル (メタ) アクリレート、パルミチル (メタ) アクリレート及びステアリル (メタ) アクリレート；イソボルニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、2-ブromoエチル (メタ) アクリレート、2-フェニルエチル (メタ) アクリレート及び1-ナフチル (メタ) アクリレート等のその他の (メタ) アクリレート、エトキシエチル (メタ) アクリレート等のアルコキシア

ルキル (メタ) アクリレート、エチルマレエート、ジメチルフマレート及びイタコン酸エチルメチルのようなエチレン性不飽和ジ-及びトリ-カルボン酸のモノ-、ジ-、トリアルキルエステル及び無水物；及び (メタ) アクリル酸、イタコン酸及びマレイン酸のようなモノマーを含有するカルボン酸が挙げられる。代替的に、第2のモノマーは、分子量を上げるために及びポリマー粒子を架橋するために十分な少なくとも一つの多エチレン性不飽和モノマーを含む。多エチレン性不飽和モノマーの例としては、アリル (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリアルキレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジアリルフタレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、トリビニルベンゼン及びジビニルナフタレンが挙げられる。

【0089】ホスホラス酸モノマー及び第二モノマーの量及び種類は、典型的には意図される用途の望ましい特性を有するコーティング組成物を提供するために選択される。

【0090】複合体粒子を調製するために有用な第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子は、本発明のコーティングの使用にも好適であり、重合単位として第一のホスホラス酸基を有するポリマー粒子の重量を基準にして0.1から10重量%の範囲、好ましくは0.5から5重量%及びより好ましくは1から3重量%の濃度範囲のホスホラス酸モノマーを含有する。ポリマー粒子は、重合単位としてポリマー粒子の重量を基準にして90から99.9重量%の範囲、好ましくは95から99.5重量%及びより好ましくは97から99重量%の濃度範囲の少なくとも一つの第二モノマーを含有する。

【0091】第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子は、水性媒体に分散した第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子を含有する水性ディスペーションとして提供される。水性媒体は、ホスホラス酸基を有する水溶性ポリマーを実質的に含まないものであることが特徴とされる。ホスホラス酸基を有する水溶性ポリマーは、水溶性ポリマーの骨格のペンダント、又は末端基に独立して位置する少なくとも二つのホスホラス酸基を含有する付加ポリマーである。本明細書においては、ホスホラス酸基を有する水溶性ポリマーのホスホラス酸基は、「第二ホスホラス酸基」と称される。考えられるのは、第一ホスホラス酸基及び第二ホスホラス酸基が同一の組成物、及び第一ホスホラス酸基及び第二ホスホラス酸基が異なる組成物である場合である。pH3以上において、ホスホラス酸基を有する水溶性ポリマーは、水溶性媒体の成分である。ホスホラス酸基を有する水溶性ポリマーは、少

なくとも2の重合度を有するホモポリマー又はコポリマーである。ホスホラス酸基を有する水溶性ポリマーの重量平均分子量は、ポリアクリル酸標準を使用して水性ゲル浸透クロマトグラフィーで測定される場合、好ましくは少なくとも10,000、より好ましくは25,000及びより好ましくは少なくとも40,000である。第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子を含有する水性ポリマーディスペーションにおいて、用語「水溶性ポリマーを実質的に含まない」とは、第二ホスホラス酸基当量対第一ホスホラス酸基当量の比率により定義される、水性媒体中の第二ホスホラス酸基を有する水溶性ポリマーの濃度が1.5未満又はそれに等しい、好ましくは、1未満又はそれに等しい、及びより好ましくは、0.75未満又はそれに等しいことを意味する。一態様において、水性媒体における第二ホスホラス酸基を有する水溶性ポリマーの濃度の下限値は、第二ホスホラス酸基の0当量である。

【0092】特定の理論に限定されることを望むわけではないが、発明者等は、ホスホラス酸基を有するポリマー粒子を含有する水性ディスペーションを調製するためのホスホラス酸モノマーの水溶性重合は、また、ホスホラス酸基を有する水溶性ポリマーの形成を結果としてもたらすと信じる。ホスホラス酸基を有するポリマー粒子の水溶性ディスペーションから複合体粒子を含有する配合物の調製において、ホスホラス酸基を有する水溶性ポリマーは、これらの複合体粒子を含有するコーティングの隠蔽特性に悪影響を及ぼす。ホスホラス酸基を有する水溶性ポリマーは、乾燥コーティングの顔料粒子の隠蔽効率の減少を導く顔料粒子のブリッジングフロキュレーション (bridging flocculation) を生じさせるものと信じられる。ホスホラス酸基を有する水溶性ポリマーの減少又は除去は、改良した隠蔽性を有するコーティングの調製を許容する。

【0093】第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子を含有するポリマーディスペーションの水溶性媒体は、任意にメタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、エチレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル及びジアセトンアルコールのような水混和性共溶媒；酢酸プロピル、酢酸ブチル、メチルイソアミルケトン、酢酸アミル、ジイソブチルケトン、キシレン、トルエン、ブタノール及びミネラルスピリッツのような水非混和性溶媒を含む共溶媒を含有する。一態様において、水性ポリマーディスペーションは水性溶媒中で0重量%の共溶媒を有し、「共溶媒フリー」と称される。水性媒体中の好適なpH値は2から12の範囲である。

【0094】第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子を含有する水性ポリマーディスペーションは、第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子を含有する組成物からホスホラス酸基を有する水不溶性ポリマーを除去するプ

ロセス及びホスホラス酸基を有する水不溶性ポリマーの付随した形成を最小にしながら第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子を調製するプロセスをはじめとする種々の方法により調製される。

【0095】種々の方法が、第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子を含有する水性ポリマーディスペーションからホスホラス酸基を有する水溶性ポリマーを除去するのに好適である。一方法においては、ポリマー粒子は水性媒体から相分離され、それからホスホラス酸基を有する水溶性ポリマーを含む水性媒体が除去される。任意に、ポリマー粒子は洗浄される。次に、ポリマー粒子は水に再分散される。その方法は、第六の態様の水性ポリマーディスペーションを提供するために、必要に応じ、一回以上繰り返される。水性媒体からポリマー粒子を分離する他の方法は、ろ過及び遠心分離を含む。水性媒体からホスホラス酸基を有する水溶性ポリマーを除去する他の方法は、ろ過後、水性媒体とイオン交換樹脂を接触させ、それからイオン交換樹脂を除去することを含む。

【0096】本発明の第十の態様は、ホスホラス酸基を有する水溶性ポリマーの形成を最小にする、第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子を含有する水性ポリマーディスペーションを形成するための方法の提供を目的としている。本法においては、本発明の第十一の態様に従い、第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子を含有する水性ポリマーディスペーションは、低pHにおける水性重合により調製される。低pH重合は、低pHを有する水性反応媒体においてホスホラス酸モノマーの重合を含む。特定の理論に限定されることを望むわけではないが、発明者等は、低pHにおける水性反応媒体においてホスホラス酸モノマーは、プロトン化され、より高いpHにおける場合よりも水に難溶性となると信じる。プロトン化されたホスホラス酸モノマーの重合は、プロトン化ホスホラス酸モノマーの成長ポリマー粒子への組み入れの増加及び水性反応媒体におけるホスホラス酸基を有する水溶性ポリマーの形成の減少をもたらす。本明細書においては、低pHとは2未満のpHであり、好ましくは1.7より少ないか又は等しい及びより好ましくは1.5より少ないか又は等しいpHである。ホスホラス酸モノマーの低pH重合についての好適なpH範囲は、-1から2未満、好ましくは-1から1.8未満及びより好ましくは-1から1.5の範囲のpH値である。一態様において、ホスホラス酸モノマーは、0から1.8未満、好ましくは0から1.7、及びより好ましくは0から1.6の範囲のpH値において重合される。水性反応媒体は、硫酸；亜硫酸；メチルスルホン酸及びアルキルエチレンオキシドスルホン酸のようなアルキルスルホン酸；ベンゼンスルホン酸；ドデシルベンゼンスルホン酸；及びナフタレンスルホン酸のようなアリールスルホン酸；スルファミン酸；塩化水素酸；ヨウ素酸；過ヨウ素酸；セレン酸；クロム酸；硝酸；ピロリン酸；トリフ

ルオロ酢酸；ジクロロ酢酸；トリクロロ酢酸；ジヒドロキシリンゴ酸；ジヒドロキシ酒石酸；マレイン酸；蔞酸；及びトリヒドロキシ安息香酸のような強酸の添加により低 pH に調整される。強酸は、例えば、ホスホラス酸モノマーの添加前、ホスホラス酸モノマーの添加過程、及びホスホラス酸モノマーの添加前及び添加中を含む、ホスホラス酸モノマーの完全な重合前に、水性反応媒体に添加される。代替的に、強酸は、ホスホラス酸モノマーの添加後、しかしホスホラス酸モノマーの重合前に水性反応媒体に添加される。

【0097】水性反応媒体の pH は、塩化銀電極のような電極を装備した pH メーターを使用して決定される。pH 測定は、反応容器内で水性反応媒体について行われ、又は反応容器から除去された水性反応媒体のアリコートについて行われる。pH 測定は、20℃において水性反応媒体の試験試料についてなされる。水性媒体の pH は、ホスホラス酸モノマーの重合前、重合中又は重合後で測定される。ホスホラス酸モノマーの重合後の pH 測定は、水性反応媒体の pH を変化させる物質の添加前に行われる。

【0098】第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子を含有する水性ポリマーディスペーションを調製するための好適な水性エマルジョン重合方法は、単一及び多重バッチプロセスを含む。もし、望むならホスホラス酸モノマーを含有するモノマー混合物が調製され、反応容器に徐々に添加される。任意に、反応容器内のモノマー組成は、反応容器に供給されるモノマーの組成を変えること等により、重合の進行過程で変化される。任意に、モノマー混合物は、モノマー混合物のプレ-乳化を助ける任意の界面活性剤の添加を伴い、水性反応媒体への添加前にプレ-乳化される。モノマー混合物は、任意に水、溶媒、消泡剤及び強酸を含む 1 以上の他の物質を含有する。水性反応媒体には、任意にメタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、エチレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル及びジアセトンアルコールのような水混和性溶媒；及び酢酸プロピル、酢酸ブチル、メチルイソアミルケトン、酢酸アミル、ジイソブチルケトン、キシレン、トルエン、ブタノール及びミネラルスピリッツのような水非混和性溶媒が含まれる。好適な重合方法は、エマルジョン重合及びサスペンション重合方法を含み、バッチ、半連続又は連続法として遂行される。単一又は多段階重合技術は、低 pH 法に関し好適である。

【0099】低 pH 水性エマルジョン重合プロセスについて好適な温度は、20℃から 100℃未満、好ましくは 40℃から 95℃及びより好ましくは 50℃から 90℃の範囲である。初期量の水及び任意に界面活性剤又は酸のような合成補助剤を含有する反応容器は、典型的にはモノマー混合物の添加前に所定の温度に予熱される。典型的には、水性反応媒体は混合を促進するため攪拌さ

れる。反応容器のヘッドスペースは、反応容器中の酸素濃度を最小にするために、しばしば窒素又は他の不活性ガスでフラッシュされる。

【0100】本発明の第十一の態様により、第一ホスホラス酸基を有する水性ポリマーディスペーションを調製する重合プロセスは、当分野で知られているように水性エマルジョン重合により生成される粒子の数を制御するためにシードポリマーエマルジョンを任意に採用する。好適なシードポリマーエマルジョンは、10 nm から 60 nm の範囲の平均粒径を有するポリマーエマルジョンを含む。代替的に、シードポリマー粒子は、水性反応媒体にモノマーエマルジョンの初期量を添加し、添加モノマーを重合することにより調製される。ポリマー粒子の粒径を調節する技術は、当分野で知られているように初期界面活性剤充填を調整することによる。

【0101】重合開始剤は、典型的にエチレン性不飽和モノマーの重合を開始するために水性反応媒体に添加される。重合開始剤は、ホスホラス酸モノマーの添加前、ホスホラス酸モノマーの添加後、及びホスホラス酸モノマーの添加過程のいつでも添加され得る。好適な重合開始剤の例としては、重合温度において熱的に分解してフリーラジカルを発生する重合開始剤が挙げられる。例としては、水溶性及び水不溶性種双方がある。好適なフリーラジカル-発生開始剤の例としては、アンモニウム及びアルカリ金属（カリウム、ナトリウム、及びリチウム）過硫酸塩のような過硫酸塩；2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、及び *t*-ブチルアゾシアノシクロヘキサンのようなアゾ化合物；*t*-ブチルヒドロペルオキシド及びクメンヒドロペルオキシドのようなヒドロペルオキシド；ベンゾルペルオキシド、カプリルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、エチル 3, 3'-ジ-（*t*-ブチルペルオキシ）ブチレート、エチル 3, 3'-ジ-（*t*-アミルペルオキシ）ブチレート、*t*-アミルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート及び *t*-ブチルペルオキシピバレート等のペルオキシド；過酢酸 *t*-ブチル、過フタル酸 *t*-ブチル及び過安息香酸 *t*-ブチルのようなペルエステル；並びにジ（1-シアノ-1-メチルエチル）ペルオキシジカーボネートのようなペルカーボネート；及びペルホスフェートが挙げられる。

【0102】重合開始剤は単独で使用され、代替的にはアスコルビン酸、リンゴ酸、グリコール酸、蔞酸、乳酸及びチオグリコール酸；亜硫酸アルカリ金属塩、より具体的には、ヒドロ亜硫酸ナトリウムのようなヒドロ亜硫酸塩；次亜硫酸カリウムのような次亜硫酸塩；メタ重亜硫酸カリウムのようなメタ重亜硫酸塩；及びホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウムのような還元成分をも含むレッドクス系酸化成分として使用される。

【0103】開始剤及び任意の還元成分の好適な濃度

は、重合されるモノマー混合物におけるモノマーの重量に基づいてそれぞれ0.001%から5%の割合を含む。コバルト、鉄、ニッケル、及び銅の塩化物及び硫酸塩のような促進剤が、一般に少量で使用される。レドックス触媒系の例としては、 $t$ -ブチルヒドロペルオキシド／ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム／Fe(II)及び過硫酸アンモニウム／重亜硫酸ナトリウム／ヒドロ亜硫酸ナトリウム／Fe(II)が、挙げられる。

【0104】連鎖移動剤は、任意にポリマー粒子の分子量を調節する水性反応媒体に添加される。連鎖移動剤の例としては、メルカプタン、ポリメルカプタン及びポリハロゲン化合物が挙げられる。好適な連鎖移動剤の例としては、エチルメルカプタン、 $n$ -プロピルメルカプタン、 $n$ -ブチルメルカプタン、イソブチルメルカプタン、 $t$ -アミルメルカプタン、 $n$ -ヘキシルメルカプタン、シクロヘキシルメルカプタン、 $n$ -オクチルメルカプタン、 $n$ -デシルメルカプタン、 $n$ -ドデシルメルカプタンのようなアルキルメルカプタン；3-メルカプトプロピオン酸；2-ヒドロキシエチルメルカプタン；イソプロパノール、イソブタノール、ラウリルアルコール及び $t$ -オクチルアルコールのようなアルコール；及び四塩化炭素、テトラクロロエチレン及びトリクロロブromometanのようなハロゲン化化合物が挙げられる。一般に、モノマー混合物のモノマーの重量を基準にして0から10重量%が、ポリマー粒子を調製するために使用される。当分野で知られた分子量を調節する他の技術は、全モノマー量に対する開始剤の比率を選択することを含む。

【0105】触媒及び／又は連鎖移動剤は、別の又は同一液体媒体において任意に溶解され又は分散され、徐々に重合容器に添加される。モノマーは、そのまま、液体媒体に溶解されたものの、又は分散されたもののいずれであっても、任意に触媒及び／又は連鎖移動剤と同時に添加される。開始剤及び／又は連鎖移動剤の所定量が、重合技術において知られているように重合が完了した後で、残存モノマーを重合するために、任意に残存モノマーを「チェース」する水性反応媒体に添加される。

【0106】水性反応媒体は、典型的には重合の過程で成長するポリマー粒子を安定化させ、結果的として生じる水性ポリマーディスペーションにおいてポリマー粒子の凝集を衰退させる界面活性剤を含有する。アニオン性及び非イオン性界面活性剤及びこれらの混合物を含む1以上の界面活性剤が、一般に使用される。エマルション重合に好適な界面活性剤の多くの例は、「マッカーションの洗剤及び乳化剤」(Mc Publishing Co., ニューファンドランド、グレンロック)、毎年発行、において記載されている。保護コロイドのような他の種類の安定剤が、任意に使用される。しかし、安定化界面活性剤又は重合反応の過程で採用される他の種類

の安定化剤の量及び種類は、生じる水性ポリマーディスペーションにおける残存する安定剤が水性ポリマーディスペーションの特性、水性ポリマーディスペーションを含む組成物の特性又は水性ポリマーディスペーションから調製された製品の特性を有意に阻害しないように選択される。

【0107】例えば、アニオン界面活性剤には、ラウリル硫酸ナトリウムのようなアルカリ脂肪族アルコール硫酸塩；イソプロピルベンゼンスルホン酸カリウムのようなアリアルアルキル硫酸塩；オクチルスルホコハク酸ナトリウムのようなアルカリアルキルスルホコハク酸塩；及び1から5のオキシエチレン単位を有するオクチルフェノキシポリエトキシエチル硫酸ナトリウムのようなアルカリアリアルアルキルポリエトキシエタノール硫酸塩又はスルホン酸塩が含まれる。好適な非イオン性界面活性剤は、例えば、ヘプチルフェノキシポリエトキシエタノールのような7から18の炭素原子のアルキル基及び6から60のエチレン単位を有するアルキルフェノキシポリエトキシエタノール；ラウリン酸、ミリスチン酸、オレイン酸、又は酸の混合物のような、トール油において見出され、6から60のオキシエチレン単位を含有する長鎖カルボン酸のエチレンオキシド誘導体；6から60のオキシエチレン単位を含有する、オクチル、デシル、ラウリル、又はセチルアルコールのような長鎖アルコールのエチレンオキシド縮合物；6から60のオキシエチレン単位を含有する、デシルアミン、ヘキサデシルアミン及びオクタデシルアミンのような長鎖又は分岐鎖アミンのエチレンオキシド縮合物；及び1以上の疎水性酸化プロピレンセクションと化合された酸化エチレンセクションのブロックコポリマーが挙げられる。ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース及びポリビニルアルコールのような高分子ポリマーも、また、使用可能である。

【0108】低pH重合プロセスは、10nmから1000nmの範囲、好ましくは20nmから700nm及びより好ましくは60nmから500nmの範囲の平均粒径を有する第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子を調製するのに好適である。本発明の低pH重合プロセスは、少なくとも10,000、好ましくは少なくとも50,000及びより好ましくは少なくとも100,000の分子量を有する第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子を調製するのに好適である。

【0109】本発明の低pH重合プロセスにより調製される水性ディスペーションの好適な固形分の範囲は、水性ディスペーションの重量を基準にして第一ホスホラス酸基を有する10から70重量%のポリマー粒子を含む。重合後は、水性ディスペーションのpHは、3から10の範囲のpHに調整される。

【0110】水性媒体に分散された第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子を含有し、水性媒体は第二ホスホ

ラス酸基を有する水溶性ポリマーを実質的に含まない水性ポリマーディスパーションの好適な用途には、ペーパーコーティング；内装及び外装家庭ペイントのような建築用コーティング、木材コーティング及び金属コーティング；皮革用コーティング；織物及び不織布用バインダー及びコーティング；接着剤；及び道路、歩道及び滑走路を標識するトラフィックペイントが含まれる。

【0111】本発明の第七の態様は、第一ホスホラス酸基を有する顔料粒子を含有する水性ポリマーディスパーションから調製される複合体粒子組成物に関する。複合体粒子組成物は、水性媒体において分散される複合体粒子を含有する。水性媒体は、実質的に第二ホスホラス酸基を有し且つ選択された分子量を有する水溶性ポリマーを含まない。この複合体粒子組成物においては、複合体粒子は、第二ホスホラス酸基を有し且つ少なくとも40,000、好ましくは少なくとも50,000及びより好ましくは少なくとも70,000の重量平均分子量を有する水溶性ポリマーを実質的に含まない水性媒体内で形成される。

【0112】ホスホラス酸モノマーの低pH水性エマルション重合は、本発明の第十一の態様に従い、複合体粒子組成物を調製するに有用である、第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子を含有する水性ポリマーディスパーションを調製する好適な方法である。低pH重合プロセスは、第二ホスホラス酸基を有する水溶性ポリマー、特に第二ホスホラス酸基を有し及び少なくとも40,000、好ましくは少なくとも50,000及びより好ましくは少なくとも70,000の重量平均分子量を有する水溶性ポリマーの形成を最小にする。

【0113】第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子を含有する複合体粒子及び第二ホスホラス酸基を有する水溶性ポリマーの実質的に存在しない水性媒体を含む複合体粒子組成物は、最初に顔料粒子のディスパーションを含有する第一水性媒体、第二水性媒体に分散される第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子を含有する水性ポリマーディスパーション及び任意に分散剤を混合することにより調製され、ここで第一水性媒体及び第二水性媒体を混合することにより形成された水性媒体は実質的に第二ホスホラス酸基を有する水溶性ポリマーを含まない。次に、第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子は、顔料粒子に吸着して複合体粒子を形成するのに十分な時間が与えられる。顔料粒子への第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子の吸着は自然発生的であると信じられ、以下の一つが発生するまで続くであろう：第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子が完全に顔料粒子表面に吸着される；顔料粒子の表面が第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子で完全に覆われる；又は第一ホスホラス酸基を有する吸着されたポリマー粒子と、複合体粒子組成物の水性媒体において分散された状態で残る第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子との間で平衡が

達成される。吸着の完了に費やされる時間は、次の1以上のパラメーターに典型的に依存する：顔料粒子の種類、顔料粒子の表面処理、分散剤の種類及び濃度、顔料粒子及び第一ホスホラス酸基を有する顔料粒子の濃度、及び温度。顔料粒子へのポリマー粒子の完全な吸着に必要とされる時間は、上記パラメーターに応じて、第一水性媒体と水性ポリマーディスパーションとの混合後、瞬間的からより長い時間まで変化し、それは典型的には6から12時間の持続時間のオーダーであり、数日又は数週間まで更に長い時間が必要とされるかもしれない。非常に長い時間が、完全な吸着発生に必要とされる場合に、そのように形成された複合体粒子は、商業的に現実性がないと見なされ得る。顔料粒子を含む水性媒体及び第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子をプレミックスすることは、典型的には吸着の完成するための時間を減少する。顔料粒子として二酸化チタンを用いて調製された複合体については、第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子の吸着は、典型的には完全な吸着のためには4から12時間を必要とする。低濃度の他の任意成分は、複合体粒子の形成の過程において水性媒体内で許容される、但し、これらの成分は顔料粒子への第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子の吸着を実質的に阻害せず又は実質的に妨害しないことを条件とする。他の成分の例としては、共溶媒；湿潤剤；消泡剤；バイオサイド；他のコポリマーおよび他の顔料が挙げられる。好ましくは、複合体粒子は、他のコポリマー、及び他の顔料の不存在下で水性媒体内において形成される。任意に、複合体粒子は、顔料粒子の重量を基準にして0から2重量%、好ましくは0から1重量%及びより好ましくは0から0.5重量%の範囲の濃度の分散剤を伴い調製される。好適な分散剤には、共重合されたマレイン酸、共重合されたアクリル酸を含むコポリマー及び共重合されたメタクリル酸を含むコポリマー等；及び酒石酸、コハク酸及びクエン酸等の分子を含有するカルボン酸のようなアニオン高分子電解質分散剤が含まれる。

【0114】好ましい態様において、第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子は、単一ポリマー相においてホスホラス酸基を有する二相ポリマー粒子である。二相ポリマー粒子は、40℃より少ないか又はそれに等しいガラス転移温度を有する一つのポリマー相及び40℃より大きいガラス転移温度を有する第二のポリマー相を有する。二つのポリマー相のガラス転移温度間の相違は、少なくとも10℃であるべきである。

【0115】第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子を含有する複合体粒子の調製において、第一水性媒体、第二水性媒体及び任意の分散剤は、第一水性媒体を第二水性媒体に添加し、また代替的に第二水性媒体を第一水性媒体に添加することにより混合される。任意の分散剤は、第一水性媒体、第二水性媒体に、または第一水性媒体と第二水性媒体の混合物に添加される。混合は、典型

的には顔料粒子及び第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子が均一に混和された水性媒体に分配されることを確実にするために提供される。顔料粒子ディスパーション又はスラリーを含有する第一水性媒体が、第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子を含有する第二水性媒体に添加されることが逆の場合よりも好ましく、その結果、第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子に比較して一時的に「過剰の」顔料粒子が存在し、過剰な顔料粒子のために第一ホスホラス酸基を有するポリマー粒子のブリッジングフロキュレーションを通して粗粒が形成される可能性が避けられる。

【0116】本発明の第二、第三、第七及び第十二の態様の選択された複合体粒子は、本発明の第一態様のコーティングを調製するのに好適である。コーティングは、選択された複合体粒子及びバインダーを含有するコーティング組成物から調製される。コーティング組成物は、典型的には複合体粒子を最初に調製し、それから複合体粒子とバインダーを混合することにより形成される。次に、コーティング組成物は、基体に塗布されて、乾燥又は乾燥可能にされ、又は、硬化又は硬化が許容されて本発明のコーティングを提供する。一態様において、バインダーは第二ポリマーである。代替的に第二ポリマーは、第二ポリマー粒子の水性ポリマーディスパーションとして提供される。好ましくは第二ポリマー粒子を含有する水性ポリマーディスパーションは、水性エマルション重合により調製される。好適な第二ポリマーには、スチレンブタジエンポリマー、スチレンアクリレートポリマー、(メタ)アクリレートポリマー、塩化ポリビニルポリマー、エチレン酢酸ビニルポリマー及び酢酸ビニルポリマーが含まれる。第二ポリマー粒子は、一般に20nmから1ミクロン、好ましくは50nmから600nm及びより好ましくは80nmから500nmの範囲の平均粒径を有する。

【0117】本発明の第一の態様に従うコーティングを調製する好適なコーティング組成物は、共有結合された複合体及び第一ホスホラス酸基を有する吸着されたポリマー粒子を有する複合体粒子から選択された複合体粒子を含有するコーティング組成物を含み、その複合体粒子は第二ホスホラス酸基を有する水溶性ポリマーを実質的に含まない水性媒体内で形成される。

【0118】一態様として、バインダーが、造膜してポリマーマトリックスを形成する複合体粒子内のポリマー粒子であるコーティング組成物が提供される。

【0119】他の態様においては、バインダーは、エチレン性不飽和モノマー、エチレン性不飽和オリゴマー及びこれらの混合物から選択されたエチレン性不飽和物質であるプレポリマー物質である。この態様においては、本発明のコーティングは、基体上にコーティング組成物を塗布し、次にエチレン性不飽和物質を含有するコーティング組成物を紫外線若しくは可視光線のような電磁

線、ガンマ線若しくはX線等の電離線、又は電子ビーム照射で暴露することにより、又はコーティング組成物を化学開始剤と配合することによりエチレン性不飽和物質の重合を開始させることにより調製される。好適なエチレン性不飽和物質には、 $C_1$  から  $C_{40}$  アルキル(メタ)アクリレート、エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル、イソボルニル(メタ)アクリレート、スチレン及び置換スチレン、カルボン酸含有エチレン性不飽和モノマー、塩化ビニル、塩化ビニリデンのようなモノエチレン性不飽和モノマー；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシレートトリ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、メラミン(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート及びトリエチレングリコールトリ(メタ)アクリレートのような多エチレン性不飽和モノマー；ポリエーテルアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート及びポリウレタンアクリレート、(メタ)アクリル化オリゴマー、ふっ素化(メタ)アクリル化アクリルオリゴマー、ポリアミンアクリレート；及び  $C_4 \sim C_8$  アルカンジオール(メタ)アクリレートのようなエチレン性不飽和オリゴマーが含まれる。

【0120】アクリレートは、典型的により高速で硬化するので、相当するメタクリレートより一般に好ましい。バインダーとしてエチレン性不飽和モノマーを含有するコーティング組成物は、典型的にエチレン性不飽和モノマー又はオリゴマーの混合物を含有し、所望のコーティング特性を提供する。

【0121】紫外線又は可視光線により硬化されるエチレン性不飽和物質を含有するコーティング組成物は、好ましくは、重合を開始し、重合反応のスピードを促進するためにフォト開始剤を含む。有用なフォト開始剤には、当分野で公知であり、フリーラジカルフォト開始剤及びカチオンフォト開始剤が含まれる。フリーラジカルフォト開始剤の例としては、ベンゾフェノン、2,2-ジアルキル-2-ヒドロキシアセトフェノン、2-メチルアミノ-2-ベンジル-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン及びアシルホスフィンが挙げられる。カチオンフォト開始剤の例としては、アリアルジアゾニウム塩；ジアリアルハロニウム塩、たとえば、錯体金属ハライドアニオンとの、ジアリアルヨードニウム、ジアリアルブロモニウム及びジアリアルクロロニウムの塩；トリアリアルスルホニウム塩；ニトロベンジル

エステル；スルホネート及びトリアリールホスフェートが挙げられる。電離放射線、特に電子ビーム線を使用するエチレン性不飽和物質を含有するコーティング組成物の硬化は、フォト開始剤を要求しないが、任意にフォト開始剤を含有する。任意に、エチレン性不飽和物質を含有するコーティング組成物は、ペルオキシド又はアゾイソブチロニトリルのような化学開始剤の存在下で硬化される。これらの化学開始剤は、エチレン性不飽和物質の重合を開始するラジカルを発生する。化学開始剤は、室温で分解してラジカルを発生するが、高められた温度がしばしば採用されてより迅速な硬化速度を達成する。

【0122】一態様において、プレポリマー物質は、アルコキシシラン及び／又はアシロキシシラン基を有する反応性ポリマー又はオリゴマーである。反応性ポリマー又はオリゴマーは、任意に、他の珪素フリーモノマーとアルコキシシラン及び／又はアシロキシシランモノマーから形成される。アルコキシシラン及び／又はアシロキシシラン基を含有するプレポリマー物質は、水分及び任意に触媒の存在下で、縮合反応により架橋される。アルコキシシラン及び／又はアシロキシシラン基を含有するプレポリマー物質として好適な反応性ポリマーの例は、米国特許第4,499,150号及び米国特許第4,707,515号に記載されている。

【0123】代替的に、バインダーとして有用なプレポリマー物質は、二液硬化系である。二液硬化系は、少なくとも二つの反応基を含有する第一成分及び、第一成分の反応基と反応性である少なくとも二つの相補的反応基を含有する第二成分を含む。第二成分は、しばしば「硬化剤」と呼ばれている。好適な二液硬化系の例としては、例えば、アミン、カルボン酸、無水物、メルカプタン及びヒドロキシ含有硬化剤から選択される硬化剤とエポキシ樹脂；ヒドロキシル、カルボン酸及びアミド含有硬化剤から選択される硬化剤とアミノ樹脂；ヒドロキシル及びアミン含有硬化剤から選択される硬化剤とイソシアネート樹脂が挙げられる。好適なイソシアネート樹脂には、脂肪族及び芳香族イソシアネートが含まれる。ブロックされたイソシアネートは、イソシアネート樹脂として好適である。

【0124】二液硬化系を含有するコーティング組成物は、任意に反応基及び相補的反応基間の架橋反応を促進する触媒を含有する。他の態様において、コーティングは、粉末コーティング組成物から調製される。粉末コーティング組成物は、当分野で公知であり、Z. W. ウィックス、F. N. ジョーンズジュニア及びS. P. パパスによる「有機コーティング：サイエンスアンドテクノロジー」、第II巻、John Wiley & Sons, Inc.、1994年、31章に記載されている。熱硬化性粉末コーティング組成物のような粉末コーティング用バインダーは、典型的には一次樹脂と呼ばれる第一成分、及び典型的には硬化剤と呼ばれる第二成分

を含有する。好適なバインダーには、ジシアンジアミド、変性ジシアンジアミド、トリメリット酸無水物硬化剤から選択される物質と架橋されるエポキシバインダー；トリグリシジルイソシアヌレート、テトラ（2-ヒドロキシルアルキル）ビスアミド、ブロック（blocked）脂肪族イソシアネート及びテトラメトキシメチルグリコールウリル硬化剤から選択される物質と架橋されるヒドロキシル及びカルボン酸基を含有するポリエステルバインダー；ジカルボン酸と架橋されるエポキシ基を含有するアクリルバインダー；及びブロックイソシアネートと架橋されるヒドロキシル基を含有するアクリルバインダーが含まれる。

【0125】本発明のコーティングは、典型的には、例えばブラッシング、ドゥローダウン、浸漬、ナイフ又はこて塗り、カーテンコーティング及び、例えば空気霧化噴霧、空気補助噴霧、エアレス噴霧、高容量低速噴霧及び空気補助エアレス噴霧等の噴霧方法のような慣用の方法でコーティング組成物を基体に塗布することにより調製される。コーティング組成物の湿潤コーティング厚さは、典型的には1ミクロンから250ミクロンの範囲である。コーティング組成物は、単一コート又は多重コートとして基体に塗布される。好ましくは、コーティング組成物の単一コートが塗布される。コーティングは、例えば、0℃から35℃におけるような周囲条件で乾燥可能にされ、また代替的には、例えば35℃から150℃におけるような高められた温度で乾燥される。

【0126】加えて、本発明のコーティングは、任意に、これらに限定されるものではないが、他のポリマー、界面活性剤、他の顔料、エキステンダー、染料、真珠箔、接着促進剤、架橋剤、分散剤、消泡剤、レベリング剤、蛍光増白剤、紫外線安定剤、吸収性顔料、造膜助剤、レオロジー変性剤、防腐剤、バイオサイド及び酸化防止剤をはじめとする他の成分を含む。

【0127】本発明のコーティングは、木材；メーソソリー；コンクリート、スタッコ、モルタル及びコンクリート基体のようなセメント質基体；石；板紙、壁紙；ウォールボード及び紙等のセルロース基体；ガラス；金属；アスファルト；皮革；ポリ塩化ビニル等のプラスチック；及び布、ウール、合成及び自然繊維、及び織物等の織物又は不織布物質を含む種々の基体に塗布するのに好適である。下層の基体の改良された隠蔽性を有するコーティングを提供することに加えて、本発明のコーティングは保護コーティングとして、及び代替的に美観コーティングとして好適である。

【0128】本発明のコーティングは、メーソソリーコーティングを含む内装及び外装用塗料コーティングのような建築コーティング、木材コーティング及び処理；フロアポリッシュ；金属コーティング等のメンテナンスコーティング；ペーパーコーティング；及び道路、歩道及び滑走路上の標識を付与するのに使用されるコーティン

グ等のトラフィックコーティングとして有用である。

【0129】一態様においては、本発明のコーティングは、10から50の範囲における20°グロス値、50から80の範囲における60°グロス値、及び80から95の範囲における85°グロス値を有するセミグロスコーティングである。セミグロスコーティングは、任意に、体積基準で、9から15%の顔料粒子、0から5%の小エキステンダー粒子及び0から10%の第二顔料粒子を含有する。

【0130】他の態様においては、本発明のコーティングは、2から10の範囲における20°グロス値、10から30の範囲における60°グロス値、及び10から30の範囲における85°グロス値を有するシーン（sheen）コーティングである。シーンコーティングは、任意に、体積基準で、9から15%の顔料粒子、10から20%大エキステンダー粒子及び0から10%の第二顔料粒子を含有する。

【0131】他の態様において、本発明のコーティングは、0から5の範囲における20°グロス値、0から5の範囲における60°グロス値、又は0から5の範囲における85°グロス値を有するフラットコーティングである。フラットコーティングは、任意に、体積基準で、6から12%の顔料粒子、25から40%大エキステンダー粒子及び0から15%の第二顔料粒子を含有する。

【0132】下記の実施例は、本発明の組成物及びプロセスの幾つかの態様を例示する。これらの実施例は、本発明を理解する上で、当業者を助力することを意図している。しかしながら、本発明は、これらにより決して制限されるものでない。略語「g」は、「グラム」を表す。略語「mg」は、「ミリグラム」を表す。

【0133】コーティングにおいて、顔料種についてのB値を決定する方法

「V」で表される値を有する顔料体積濃度（PVC）を有するコーティングにおける、このコーティングは「コーティング-V」と呼ばれる、顔料粒子の特定種を含有するコーティングについてのB値は、0.2V、0.4V、0.6V、0.8V及びVの一連の顔料体積濃度で顔料を含む一連のコーティングを調製することにより決定される。Vの端数であるPVC値を有するこれらのコーティングについて、如何なる他種の一次顔料及び二次顔料のPVC値、及びエキステンダー及び染料の体積濃度は、コーティング-Vにおけると同一の濃度において維持される。

【0134】そのコーティングは、同一の調製方法を使用して、同一順序でコーティング組成物の成分を配合することにより調製される。全てのコーティング組成物は、同一容量の固形分を有する。コーティング組成物は、単式アプリケーションを使用してOpacity Chart（ザレネタカンパニー、様式3B）に塗布され、同一時間期間について同一条件で乾燥又は硬化され

る。Opacity Chartは、白色域及び黒色域を有する。

【0135】各コーティングのY-反射率、 $Y_i$ は、Pacific Scientific Colorguard比色計（ガードナーアイネオテック、米国、メリーランド州から供給される）のような比色計を使用してチャートの黒色域及び白色域双方について測定される。コーティングの厚さは、チャートの黒色及び白色域について測定されるY値が同一であるに十分なものでなければならない。もし、コーティング-VについてのY値が0.75未満であるならば、一連のコーティングのコーティング組成物は、コーティング組成物の378.5リットル（100ガロン）につき0.79kg（1.75lb）のSupronil HK Black Liquid（クラリエントAG Corp.、米国、ロードアイランド州）で着色された。

【0136】各コーティングの散乱係数、 $S_j$ は、式 $S = 2.578Y_j / (1 - Y_j)^2$ 、ここで、Yは0～1の数である、を使用して計算される。コーティング-VについてのB値は、 $S_j$ の値を式4に代入することにより計算される。

【0137】ホスホラス酸基を有する水溶性ポリマーの量の決定

遠心分離管に29.0gのホスホラス酸基を有するポリマー粒子を含む水性ポリマーディスパーションを加えた。サンプルを50000rpmで、15℃で2分間遠心分離した。セラム相の一部をサンプルから回収し室温で乾燥した。0.05gのメチルホスホン酸、0.10gのアンモニア（28%）、および4.85gの重水（ $D_2O$ ）を含むストック溶液を調製した。セラム相の固形分が1.0gのストック溶液に溶解された。ホスホラス酸基を有する水溶性ポリマーの濃度が、リン-31核磁気共鳴（NMR）スペクトルを使用し、4.7ppmのホスホラス酸基を有する水溶性ポリマーに対応するブロードピークの面積と、21.6ppmのメチルホスホネートに対応するピークの面積との比率から決定された。

【0138】ポリマー粒子中のホスホラス酸基の量の決定

ポリマー粒子中のホスホラス酸基の当量が、ポリマー粒子の合成に使用されたホスホラス酸モノマーの当量から、リン-31NMRにより決定されたホスホラス酸基を有する水溶性ポリマーの当量を差し引くことにより決定された。ポリマー粒子の合成に使用されたホスホラス酸モノマーの当量が未知の場合には、原子吸光法を使用して水性ポリマーディスパーション中のホスホラス酸基の総当量を最初に測定し、ついでリン-31NMRにより決定されたホスホラス酸基を有する水溶性ポリマーの当量を差し引くことによりポリマー粒子中のホスホラス酸基の当量が決定された。

【0139】実施例1 共有結合されたポリマー粒子を有する複合体粒子の調製

実施例1.1 二酸化チタン粒子およびイソシアネート官能性ポリマー粒子からの複合体粒子の調製

共有結合されたポリマー粒子を有する複合体粒子が、イソシアネート官能性ポリマー粒子とアミン基で官能化された二酸化チタン粒子との反応により調製された。

イソシアネート官能性ポリマー粒子の調製

3リットルの4つ口丸底フラスコに、パドル型攪拌棒、温度計、窒素入り口、および還流凝縮器を取り付けた。フラスコに1100gの脱イオン水を加えた。脱イオン水を窒素雰囲気下で85℃に加熱した。10gの脱イオン水中の11.6gのラウリル硫酸ナトリウム(LSL)(28%固形分)をフラスコに加え、ついで50gの脱イオン水中の3.8gの炭酸ナトリウムの混合物を加えた。ついで50gの脱イオン水中の3.9gの過硫酸ナトリウムの溶液の添加をただちに行った。過硫酸ナトリウムの溶液の添加後、320gの脱イオン水、10gのLSL、492.5gのブチルアクリレート、530.3gのメチルメタアクリレート、43.2gの3-イソプロペニル- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアネート、および14.0gのメタアクリル酸を混合して得られたモノマーエマルジョン(ME)を、6g/分で、85℃で30分にわたりフラスコに加えた。30分後、フィード速度は12g/分に大きくされた。MEのフィードが完了したら、フラスコの内容物を85℃で15分間保持し、ついで室温に冷却し、ろ過して凝集物を除去した。イソシアネート官能性ポリマー粒子を含むディスパージョンは38.5重量%の固形分、85nmの平均粒子直径、およびpH6.0を有していた。

【0140】官能化された顔料粒子の調製

アミン基で官能化された二酸化チタン粒子を、二酸化チタン粒子をアルコキシシラン基を第1の官能基として、アミン基を第2の官能基として有するカップリング剤で処理することにより調製した。アルコキシシラン基は二酸化チタン粒子と反応し、二酸化チタン粒子にカップリング剤を共有結合で結合させた。95gのエタノールと5gの水の混合物を粉砕ポット中に入れ、ついでディスクブレードを取り付けたPremier Mill分散機(Premier Mill Corp. 製)に置かれた。粉砕ポットには400gのTi-Pure R-706二酸化チタン(Ti-PureはE. I. DuPont de Nemours and Companyの登録商標である)が混合しながら加えられた。混合物は2000rpmで15分間粉砕され、二酸化チタン粒子を分散させた。ミルスピードはゆっくりとした攪拌に低下され、ついで4gの3-アミノプロピルトリメトキシシランを加えた。混合物を1時間攪拌した。ついで、混合物をプラスチックバケツに移し、エタノールおよび水を室温で蒸発させ、アミン基で官能化された二酸

化チタンを官能化された顔料粒子として提供した。最初に75.0gの水を粉砕ポットに入れ、ついで300gの官能化された二酸化チタン粒子をディスクブレードを取り付けたPremier Mill分散機に混合しながら加え、2000rpmで20分間粉砕して、官能化された二酸化チタン粒子を含む水性ディスパージョンを提供することにより、官能化された二酸化チタン粒子が水性ディスパージョンとして提供された。

【0141】複合体粒子の提供

本発明の複合体粒子が、140gの官能化された二酸化チタン粒子を含む水性ディスパージョンを、180gのイソシアネート官能性ポリマー粒子ディスパージョンに混合しながら滴下することにより調製された。得られた複合体粒子ディスパージョンは少なくとも12時間、ローラーの上に置かれた。最終の複合体粒子ディスパージョンは56.7重量%の固形分量を有していた。複合体粒子は61.5重量%の二酸化チタン粒子、および38.5重量%のポリマー粒子を含んでいた。

【0142】実施例1.2 二酸化チタン粒子およびアセトアセトキシ官能性ポリマー粒子からの複合体粒子の調製

複合体粒子が、アセトアセトキシ官能性ポリマー粒子とアルデヒド基で官能化された二酸化チタン粒子との反応により調製された。

アルデヒド含有カップリング剤の調製

第1の官能基としてアルコキシシラン基を有し、第2の官能基としてアルデヒド基を有するカップリング剤を、最初に75.0gのブチルアセテートを、還流凝縮器、マグネチックスターラー、温度計、および窒素入り口を有する250mlの丸底フラスコに加えて調製した。フラスコ内容物は窒素でスweepされ、88℃に加熱された。ついで2.5gのブチルアセテート中の0.05gのVazo67開始剤(VazoはE. I. DuPont de Nemours and Companyの登録商標である)の溶液をフラスコに加えた。25gのブチルアセテート、12.5gのメチルメタアクリレート、12.5gのヒドロキシエチルメタアクリレート、および0.8gの3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを含むモノマー混合物を、30分間でフラスコに滴下した。フラスコの内容物を15分間静置し、ついで温度を95℃に上げ、95℃で40分間保持した。フラスコの内容物をついで室温に冷却し、55.5gの無水ジメチルスルホキシドを加え、ついで4.9gのジソプロピルカルボジイミドおよび5gのジメチルスルホキシドに溶解された1.1gのピリジン塩酸を加えた。フラスコの内容物を72時間静置した。白色の沈殿が形成され、ろ過により除去された。残りの混合物はアルデヒド官能性アルコキシシランカップリング剤として、アルコキシシラン末端の、メチルメタアクリレートとメタクリル酸の2-ヒドロキシアセトアルデヒドエステルのコ

ーオリゴマーを9.8重量%の固形分で含んでいた。

#### 【0143】官能化された顔料粒子の調製

アルデヒド基で官能化された二酸化チタン粒子を、二酸化チタン粒子をアルコキシシラン基とアルデヒド基を有するカップリング剤で処理することにより調製した。アルコキシシラン基は二酸化チタン粒子と反応し、二酸化チタン粒子にカップリング剤を共有結合で結合させた。95gのエタノールと5gの水の混合物を粉砕ポット中に入れ、ついでディスクブレードを取り付けたPremier Mill分散機に置かれた。粉砕ポットには400gのTi-Pure R-706二酸化チタン(Ti-PureはE. I. DuPont de Nemours and Companyの登録商標である)が混合しながら加えられた。混合物は2000rpmで15分間粉砕され、二酸化チタン粒子を分散させた。ついで80gのアルデヒド官能性アルコキシシランカップリング剤が加えられ、ついで3滴の塩酸が加えられた。混合物はさらに5分間粉砕された。ミルスピードはゆっくりとした撹拌に低下され、混合物は25分間撹拌された。ついで、混合物をプラスチックバケツに移し、エタノールおよび水を室温で蒸発させ、アルデヒド基で官能化された二酸化チタンを官能化された顔料粒子として提供した。官能性二酸化チタン粒子を含む水性ディスパージョンが、最初に104.6gの水、6.1gのTamol 731分散剤(Tamolはロームアンドハースカンパニーの登録商標である)、6.9gのColloid 643分散剤(Allied Colloids社製)、および1.1gの水酸化ナトリウム(50重量%溶液)を粉砕ポットに加えることにより調製された。粉砕ポットの内容物はディスクブレードを取り付けたPremier Mill分散機で混合され、ついで384gのアルデヒド官能性二酸化チタン粒子を加えた。混合物は、2000rpmで20分間粉砕され、アルデヒド官能性二酸化チタン粒子を含む水性ディスパージョンが提供された。

#### 【0144】複合体粒子の調製

本発明の複合体粒子を含む水性ディスパージョンが、46.8gのアルデヒド官能化された二酸化チタン粒子を含む水性ディスパージョンを、51.4gのRhoshield 3188ポリマーディスパージョン(Rhoshieldはロームアンドハースカンパニーの登録商標である)に混合しながら滴下することにより調製された。Rhoshield 3188ポリマーはアセトアセトキシ官能性ポリマー粒子ディスパージョンであり、固形分40重量%、平均粒子直径120nmで供給される。得られた複合体粒子ディスパージョンは少なくとも12時間、ローラーの上に置かれた後、コーティング組成物に配合された。最終の複合体粒子ディスパージョンは56.6重量%の固形分量を有していた。複合体粒子は63重量%の二酸化チタン粒子、および37重量%の

ポリマー粒子を含んでいた。

#### 【0145】実施例2

吸着したポリマー粒子を有する複合体粒子の調製  
実施例において以下の略号が使用された。

界面活性剤-A：ラウリル(エチレンオキシド)<sub>4</sub>ソジウムスルフェートの平均組成を有する界面活性剤；  
固形分30重量%

SLS：ラウリル硫酸ナトリウム；28重量%

ME-1：第1のモノマーエマルジョン

ME-2：第2のモノマーエマルジョン

ME-3：第3のモノマーエマルジョン

PEM ホスホエチルメタアクリレート

水酸化アンモニウムは28%固形分

#### 【0146】ホスホラス酸モノマーの調製

ホスホリル化 カプロラクトン 2-(メタアクリロイルオキシ)エチルエステルの調製

撹拌機、熱電対、反応試薬供給ライン、酸素流れ、および温度コントロールを反応器に備えた。反応器に47gのポリリン酸を加えた。反応器の内容物は撹拌しながら65℃にされた。101gのカプロラクトン 2-(メタアクリロイルオキシ)エチルエステルと、0.1gの4-メトキシフェノールの混合物を反応器に3時間かけて、反応器の内容物の温度を65℃に維持しつつ加えた。混合物の添加後、反応器の内容物は激しく撹拌しながら65℃で19時間保持された。ついで、反応器の内容物は室温に冷却され、25gのメチルメタアクリレートを反応器に加えた。得られたモノマーは60重量%のホスホリル化 カプロラクトン 2-(メタアクリロイルオキシ)エチルエステルおよび15重量%のメチルメタアクリレートを含んでいた。

【0147】ホスホリル化 ヒドロキシブチルメタアクリレートの調製

撹拌機、熱電対、反応試薬供給ライン、酸素流れ、および温度コントロールを反応器に備えた。反応器に49gのポリリン酸を加えた。反応器の内容物は撹拌しながら65℃にされた。68gのヒドロキシブチルメタアクリレートと、66mgの4-メトキシフェノールの混合物を反応器に3時間かけて、反応器の内容物の温度を65℃に維持しつつ加えた。混合物の添加後、反応器の内容物は激しく撹拌しながら65℃で19時間保持された。ついで、反応器の内容物は室温に冷却され、20gのメチルメタアクリレートを反応器に加えた。得られたモノマーは63重量%のホスホリル化 ヒドロキシブチルメタアクリレートおよび15重量%のメチルメタアクリレートを含んでいた。

【0148】モノホスホエチル メタアクリレートの調製

撹拌機、熱電対、反応試薬供給ライン、酸素流れ、および温度コントロールを反応器に備えた。反応器に98gのピロリン酸を加え、65℃に加熱された。130gの

ヒドロキシエチルメタアクリレートと、0.1 gの4-メトキシフェノールの混合物を3時間かけて、反応器に加えた。混合物の添加後、反応器の内容物は激しく攪拌しながら65℃で17時間保持された。反応器の内容物は室温に冷却され、16.4 gのメチルメタアクリレートを反応器に加えた。得られたモノマーは35重量%のホスホノエチルメタアクリレートおよび15重量%のメチルメタアクリレートを含んでいた。

【0149】ホスホノエチルメタアクリレートの精製  
20重量%の遊離リン酸を含む未精製のホスホエチルメタアクリレートのサンプルを、最初に350 gの飽和塩化ナトリウム溶液(5.3M NaCl)、200 gの未精製のホスホエチルメタアクリレート、および270 gのブチルアセテートを1リットルの分離漏斗に加えることにより精製した。混合物は1ないし2分振られ、ついで2層に分離された。下層の水相は分離漏斗から排出された。上層の有機相はついで容器に移された。ついで、10 gの硫酸マグネシウムを有機層に加え、有機相を10分間混合した。有機相はついでろ過され、硫酸マグネシウムを除去した。ブチルアセテートを有機相から、Buchii Rota-Evaporatorで除去し、1重量%の遊離リン酸を含む精製されたホスホエチルメタアクリレートを得た。

#### 【0150】水性ディスパーションの調製

第1のホスホラス酸基を有するポリマー粒子含有水性ディスパーションを調製した。これらのディスパーションおよび比較のディスパーションを調製するために使用された反応器は、3リットルの4つ口丸底フラスコに、パドル型攪拌棒、温度計、窒素入り口、および還流凝縮器を取り付けたものである。

#### 【0151】実施例2.1

800 gの脱イオン水と0.7 gの濃硫酸をフラスコに投入した。フラスコの内容物を窒素雰囲気下で85℃に加熱した。5 gの脱イオン水中の5.0 gの界面活性剤Aをフラスコに投入し、ついで25 gの脱イオン水中の2.4 gの過硫酸ナトリウムの混合物を加えた。過硫酸ナトリウム溶液を加えた後、260 gの脱イオン水、20 gの界面活性剤A、132 gのブチルアクリレート、444 gのメチルメタアクリレート、6.0 gのアクリル酸、18.0 gの精製ホスホエチルメタアクリレート、および5.0 gの硫酸を混合して得られたME-1を85℃で、7.0 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-1の添加が終了したら、フラスコの内容物を85℃で15分間保持し、モノマーを重合させ、ついで室温に冷却した。ついで、16 gの水酸化アンモニウムをフラスコに加え、ついでフラスコの内容物をろ過して凝集物を除去した。ポリマー粒子を含む得られたディスパーションは33.0重量%の固形分、85 nmの平均粒子直径、およびpH 9.0を有していた。ポリマー粒子は50℃のガラス転移温度を有していた。

#### 【0152】実施例2.2

800 gの脱イオン水と0.7 gの濃硫酸をフラスコに投入した。フラスコの内容物を窒素雰囲気下で85℃に加熱した。10 gの脱イオン水中の3.0 gの界面活性剤Aの混合物をフラスコに投入し、ついで12 gの脱イオン水、1.0 gの界面活性剤A、7.9 gのブチルアクリレート、27.7 gのメチルメタアクリレート、および0.4 gのメタアクリル酸を混合して得られたME-1を加えた。ME-1の添加後、20 gの脱イオン水中の2.4 gの過硫酸ナトリウムをフラスコに加え、フラスコの内容物を10分間保持し、加えられたモノマーを重合させた。10分後、170 gの脱イオン水、16.0 gの界面活性剤A、124.1 gのブチルアクリレート、416.3 gのメチルメタアクリレート、5.6 gのアクリル酸、18.0 gの精製ホスホエチルメタアクリレート、および5.0 gの硫酸を含むME-2を、85℃で、7.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-2の添加が終了したら、フラスコの内容物を85℃で15分間保持し、ついで室温に冷却した。ついで、16 gの水酸化アンモニウムをフラスコに加え、ついでフラスコの内容物をろ過して凝集物を除去した。ポリマー粒子を含む得られたディスパーションは35.0重量%の固形分、128 nmの平均粒子直径、およびpH 8.6を有していた。得られた水性ポリマーディスパーションは0.6未満の、第2のホスホラス酸基当量対第1のホスホラス酸基当量比率を有していた。

#### 【0153】実施例2.3

800 gの脱イオン水と0.7 gの濃硫酸をフラスコに投入した。フラスコの内容物を窒素雰囲気下で85℃に加熱した。10 gの脱イオン水中の3.0 gの界面活性剤Aをフラスコに投入し、ついで12 gの脱イオン水、1.0 gの界面活性剤A、7.9 gのブチルアクリレート、27.7 gのメチルメタアクリレート、および0.4 gのメタアクリル酸を混合して得られたME-1を加えた。ME-1の添加後、20 gの脱イオン水中の2.4 gの過硫酸ナトリウムをフラスコに加え、フラスコの内容物を10分間保持し、加えられたモノマーを重合させた。10分後、170 gの脱イオン水、16.0 gの界面活性剤A、124.1 gのブチルアクリレート、416.3 gのメチルメタアクリレート、5.6 gのメタアクリル酸、18.0 gの精製ホスホエチルメタアクリレート、および5.0 gの硫酸を含むME-2を、85℃で、7.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-2の添加が終了したら、フラスコの内容物を85℃で15分間保持し、ついで室温に冷却した。ついで、16 gの水酸化アンモニウムをフラスコに加え、ついでフラスコの内容物をろ過して凝集物を除去した。ポリマー粒子を含む得られたディスパーションは34.8重量%の固形分、145 nmの平均粒子直径、およびpH 9.0を有していた。

## 【0154】実施例2.4

800 gの脱イオン水と0.7 gの濃硫酸をフラスコに投入した。フラスコの内容物を窒素雰囲気下で85℃に加熱した。10 gの脱イオン水中の3.0 gの界面活性剤Aをフラスコに投入し、ついで12 gの脱イオン水、1.0 gの界面活性剤A、8.0 gのブチルアクリレート、および28.0 gのメチルメタアクリレートを混合して得られたME-1を加えた。ME-1の添加後、20 gの脱イオン水中の2.4 gの過硫酸ナトリウムをフラスコに加え、フラスコの内容物を10分間保持し、加えられたモノマーを重合させた。10分後、170 gの脱イオン水、16.0 gの界面活性剤A、124.1 gのブチルアクリレート、422.0 gのメチルメタアクリレート、18.0 gの精製ホスホエチルメタアクリレート、および5.0 gの硫酸を含むME-2を、85℃で、7.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-2の添加が終了したら、フラスコの内容物を85℃で15分間保持し、ついで室温に冷却した。ついで、16 gの水酸化アンモニウムをフラスコに加え、ついでフラスコの内容物をろ過して凝集物を除去した。ポリマー粒子を含む得られたディスパージョンは35.6重量%の固形分、160 nmの平均粒子直径、およびpH 8.9を有していた。

## 【0155】実施例2.5

800 gの脱イオン水と0.7 gの濃硫酸をフラスコに投入した。フラスコの内容物を窒素雰囲気下で85℃に加熱した。10 gの脱イオン水中の3.0 gの界面活性剤Aをフラスコに投入し、ついで12 gの脱イオン水、1.0 gの界面活性剤A、8.0 gのブチルアクリレート、および28.0 gのメチルメタアクリレートを混合して得られたME-1を加えた。ME-1の添加後、20 gの脱イオン水中の2.4 gの過硫酸ナトリウムをフラスコに加え、フラスコの内容物を10分間保持し、加えられたモノマーを重合させた。10分後、170 gの脱イオン水、16.0 gの界面活性剤A、124.1 gのブチルアクリレート、422.0 gのメチルメタアクリレート、18.0 gの精製ホスホエチルメタアクリレート、および5.0 gの硫酸を含むME-2を、85℃で、7.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-2の75%を添加した後、ME-2の添加を継続しつつ10 gの脱イオン水中の5 gの水酸化アンモニウムを加えた。ME-2の添加が終了したら、フラスコの内容物を85℃で15分間保持し、ついで室温に冷却した。ついで、11 gの水酸化アンモニウムを加え、ついでフラスコの内容物をろ過して凝集物を除去した。ポリマー粒子を含む得られたディスパージョンは35.3重量%の固形分、110 nmの平均粒子直径、およびpH 8.7を有していた。

## 【0156】実施例2.6

800 gの脱イオン水と3.0 gの濃硫酸をフラスコに

投入した。フラスコの内容物を窒素雰囲気下で85℃に加熱した。10 gの脱イオン水中の3.0 gの界面活性剤Aをフラスコに投入し、ついで12 gの脱イオン水、1.0 gの界面活性剤A、8.0 gのブチルアクリレート、および28.0 gのメチルメタアクリレートを混合して得られたME-1を加えた。ME-1の添加後、20 gの脱イオン水中の2.4 gの過硫酸ナトリウムをフラスコに加え、フラスコの内容物を10分間保持し、加えられたモノマーを重合させた。10分後、80 gの脱イオン水、8.0 gの界面活性剤A、66.0 gのブチルアクリレート、216.0 gのメチルメタアクリレート、および18.0 gの精製ホスホエチルメタアクリレートを含むME-2を、85℃で、7.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-2の添加が終了したら、4.0 gの水酸化アンモニウムおよび10 gの脱イオン水をフラスコに加えた。ついで、80 gの脱イオン水、8.0 gの界面活性剤A、72.0 gのブチルアクリレート、および228.0 gのメチルメタアクリレートを含むME-3を12.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-3の添加が終了したら、フラスコの内容物を85℃で15分間保持し、ついで室温に冷却した。ついで、10 gの水酸化アンモニウムを加え、ついでフラスコの内容物をろ過して凝集物を除去した。ポリマー粒子を含む得られたディスパージョンは36.4重量%の固形分、123 nmの平均粒子直径、およびpH 8.9を有していた。

## 【0157】実施例2.7

800 gの脱イオン水と3.0 gの濃硫酸をフラスコに投入した。フラスコの内容物を窒素雰囲気下で85℃に加熱した。10 gの脱イオン水中の3.0 gの界面活性剤Aをフラスコに投入し、ついで12 gの脱イオン水、1.0 gの界面活性剤A、8.0 gのブチルアクリレート、および28.0 gのメチルメタアクリレートを混合して得られたME-1を加えた。フラスコの内容物を10分間保持し、加えられたモノマーを重合させた。10分後、80 gの脱イオン水、8.0 gの界面活性剤A、66.0 gのブチルアクリレート、216.0 gのメチルメタアクリレート、および18.0 gの精製ホスホエチルメタアクリレートを含むME-2を、85℃で、7.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-2の添加が終了したら、80 gの脱イオン水、8.0 gの界面活性剤A、72.0 gのブチルアクリレート、および228.0 gのメチルメタアクリレートを含むME-3を12.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-3の添加が終了したら、フラスコの内容物を85℃で15分間保持し、ついで室温に冷却した。ついで、16 gの水酸化アンモニウムを加え、ついでフラスコの内容物をろ過して凝集物を除去した。ポリマー粒子を含む得られたディスパージョンは36.3重量%の固形分、126 nmの平均粒子直径、およびpH 9.2を有していた。

## 【0158】実施例2.8

800 gの脱イオン水と3.0 gの濃硫酸をフラスコに投入した。フラスコの内容物を窒素雰囲気下で85℃に加熱した。10 gの脱イオン水中の3.0 gの界面活性剤Aをフラスコに投入し、ついで12 gの脱イオン水、1.0 gの界面活性剤A、8.0 gのブチルアクリレート、および28.0 gのメチルメタアクリレートを混合して得られたME-1を加えた。ME-1の添加後、20 gの脱イオン水中の2.4 gの過硫酸ナトリウムをフラスコに加え、フラスコの内容物を10分間保持し、加えられたモノマーを重合させた。10分後、80 gの脱イオン水、8.0 gの界面活性剤A、96.0 gのエチルアクリレート、186.0 gのメチルメタアクリレート、および18.0 gの精製ホスホエチルメタアクリレートを含むME-2を、85℃で、7.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-2の添加が終了したら、80 gの脱イオン水、8.0 gの界面活性剤A、72.0 gのブチルアクリレート、および228.0 gのメチルメタアクリレートを含むME-3を12.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-3の添加が終了したら、フラスコの内容物を85℃で15分間保持し、ついで室温に冷却した。ついで、16 gの水酸化アンモニウムを加え、ついでフラスコの内容物をろ過して凝集物を除去した。ポリマー粒子を含む得られたディスパーションは36.4重量%の固形分、127 nmの平均粒子直径、およびpH 9.4を有していた。

## 【0159】実施例2.9

800 gの脱イオン水と3.0 gの濃硫酸をフラスコに投入した。フラスコの内容物を窒素雰囲気下で85℃に加熱した。10 gの脱イオン水中の3.0 gの界面活性剤Aをフラスコに投入し、ついで12 gの脱イオン水、1.0 gの界面活性剤A、8.0 gのブチルアクリレート、および28.0 gのメチルメタアクリレートを混合して得られたME-1を加えた。ME-1の添加後、20 gの脱イオン水中の2.4 gの過硫酸ナトリウムをフラスコに加え、フラスコの内容物を10分間保持し、加えられたモノマーを重合させた。10分後、80 gの脱イオン水、8.0 gの界面活性剤A、66.0 gのブチルアクリレート、212.8 gのメチルメタアクリレート、および21.2 gの未精製ホスホエチルメタアクリレートを含むME-2を、85℃で、7.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-2の添加が終了したら、4.0 gの水酸化アンモニウムおよび10 gの脱イオン水をフラスコに加えた。ついで、80 gの脱イオン水、8.0 gの界面活性剤A、72.0 gのブチルアクリレート、および228.0 gのメチルメタアクリレートを含むME-3を12.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-3の添加が終了したら、フラスコの内容物を85℃で15分間保持し、ついで室温に冷却した。ついで、12 gの水酸化アンモニウムをフラスコに加え、つ

いでフラスコの内容物をろ過して凝集物を除去した。ポリマー粒子を含む得られたディスパーションは34.4重量%の固形分、118 nmの平均粒子直径、およびpH 9.0を有していた。

## 【0160】実施例2.10

800 gの脱イオン水と3.0 gの濃硫酸をフラスコに投入した。フラスコの内容物を窒素雰囲気下で85℃に加熱した。10 gの脱イオン水中の3.0 gの界面活性剤Aをフラスコに投入し、ついで12 gの脱イオン水、1.0 gの界面活性剤A、8.0 gのブチルアクリレート、および28.0 gのメチルメタアクリレートを混合して得られたME-1を加えた。ME-1の添加後、20 gの脱イオン水中の2.4 gの過硫酸ナトリウムをフラスコに加え、フラスコの内容物を10分間保持し、加えられたモノマーを重合させた。10分後、170 gの脱イオン水、16.0 gの界面活性剤A、124.1 gのブチルアクリレート、422.0 gのメチルメタアクリレート、18.0 gの精製ホスホエチルメタアクリレートを含むME-2を、85℃で、7.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-2の添加が終了したら、フラスコの内容物を85℃で保持し、ついで室温に冷却した。ついで、16 gの水酸化アンモニウムをフラスコに加え、ついでフラスコの内容物をろ過して凝集物を除去した。ポリマー粒子を含む得られたディスパーションは36.0重量%の固形分、120 nmの平均粒子直径、およびpH 9.5を有していた。

## 【0161】実施例2.11

800 gの脱イオン水と3.0 gの濃硫酸をフラスコに投入した。フラスコの内容物を窒素雰囲気下で85℃に加熱した。10 gの脱イオン水中の3.0 gの界面活性剤Aをフラスコに投入し、ついで12 gの脱イオン水、1.0 gの界面活性剤A、8.0 gのブチルアクリレート、および28.0 gのメチルメタアクリレートを混合して得られたME-1を加えた。ME-1の添加後、20 gの脱イオン水中の2.4 gの過硫酸ナトリウムをフラスコに加え、フラスコの内容物を10分間保持し、加えられたモノマーを重合させた。10分後、110 gの脱イオン水、10.5 gの界面活性剤A、88.0 gのブチルアクリレート、294.0 gのメチルメタアクリレート、および18.0 gの精製ホスホエチルメタアクリレートを含むME-2を、85℃で、7.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-2の添加が終了したら、4.0 gの水酸化アンモニウムおよび10 gの脱イオン水をフラスコに加えた。ついで、50 gの脱イオン水、5.5 gの界面活性剤A、48.0 gのブチルアクリレート、および152.0 gのメチルメタアクリレートを含むME-3を12.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-3の添加が終了したら、フラスコの内容物を85℃で15分間保持し、ついで室温に冷却した。ついで、10 gの水酸化アンモニウムをフラスコに加

え、ついでフラスコの内容物をろ過して凝集物を除去した。ポリマー粒子を含む得られたディスパージョンは35.5重量%の固形分、118nmの平均粒子直径、およびpH9.5を有していた。

#### 【0162】実施例2.12

800gの脱イオン水と3.0gの濃硫酸をフラスコに投入した。フラスコの内容物を窒素雰囲気下で85℃に加熱した。10gの脱イオン水中の3.0gの界面活性剤Aをフラスコに投入し、ついで12gの脱イオン水、1.0gの界面活性剤A、8.0gのブチルアクリレート、および28.0gのメチルメタアクリレートを混合して得られたME-1を加えた。ME-1の添加後、20gの脱イオン水中の2.4gの過硫酸ナトリウムをフラスコに加え、フラスコの内容物を10分間保持し、加えられたモノマーを重合させた。10分後、128gの脱イオン水、12.8gの界面活性剤A、105.6gのブチルアクリレート、356.4gのメチルメタアクリレート、および18.0gの精製ホスホエチルメタアクリレートを含むME-2を、85℃で、7.5g/分の速度でフラスコに加えた。ME-2の添加が終了したら、4.0gの水酸化アンモニウムおよび10gの脱イオン水をフラスコに加えた。ついで、32.0gの脱イオン水、3.2gの界面活性剤A、28.8gのブチルアクリレート、および91.2gのメチルメタアクリレートを含むME-3を12.5g/分の速度でフラスコに加えた。ME-3の添加が終了したら、フラスコの内容物を85℃で15分間保持し、ついで室温に冷却した。ついで、10gの水酸化アンモニウムをフラスコに加え、ついでフラスコの内容物をろ過して凝集物を除去した。ポリマー粒子を含む得られたディスパージョンは35.4重量%の固形分、118nmの平均粒子直径、およびpH9.4を有していた。

#### 【0163】実施例2.13

800gの脱イオン水と3.0gの濃塩酸をフラスコに投入した。フラスコの内容物を窒素雰囲気下で85℃に加熱した。10gの脱イオン水中の3.0gの界面活性剤Aをフラスコに投入し、ついで12gの脱イオン水、1.0gの界面活性剤A、8.0gのブチルアクリレート、および28.0gのメチルメタアクリレートを混合して得られたME-1を加えた。ME-1の添加後、20gの脱イオン水中の2.4gの過硫酸ナトリウムをフラスコに加え、フラスコの内容物を10分間保持し、加えられたモノマーを重合させた。10分後、160gの脱イオン水、16.0gの界面活性剤A、124.0gのブチルアクリレート、422.0gのメチルメタアクリレート、18.0gの精製ホスホエチルメタアクリレートを含むME-2を、85℃で、7.5g/分の速度でフラスコに加えた。ME-2の添加が終了したら、フラスコの内容物を85℃で15分間保持し、ついで室温に冷却した。ついで、16gの水酸化アンモニウムを加

え、ついでフラスコの内容物をろ過して凝集物を除去した。ポリマー粒子を含む得られたディスパージョンは35.3重量%の固形分、128nmの平均粒子直径、およびpH9.0を有していた。

#### 【0164】実施例2.14

800gの脱イオン水と3.0gの濃硫酸をフラスコに投入した。フラスコの内容物を窒素雰囲気下で85℃に加熱した。10gの脱イオン水中の3.0gの界面活性剤Aをフラスコに投入し、ついで12gの脱イオン水、1.0gの界面活性剤A、8.0gのブチルアクリレート、および28.0gのメチルメタアクリレートを混合して得られたME-1を加えた。ME-1の添加後、20gの脱イオン水中の2.4gの過硫酸ナトリウムをフラスコに加え、フラスコの内容物を10分間保持し、加えられたモノマーを重合させた。10分後、80gの脱イオン水、8.0gの界面活性剤A、66.0gのブチルアクリレート、222.0gのメチルメタアクリレート、および6.0gの精製ホスホエチルメタアクリレートを含むME-2を、85℃で、7.5g/分の速度でフラスコに加えた。ME-2の添加が終了したら、4.0gの水酸化アンモニウムおよび10gの脱イオン水をフラスコに加えた。ついで、80.0gの脱イオン水、8.0gの界面活性剤A、72.0gのブチルアクリレート、および228.0gのメチルメタアクリレートを含むME-3を12.5g/分の速度でフラスコに加えた。ME-3の添加が終了したら、フラスコの内容物を85℃で15分間保持し、ついで室温に冷却した。ついで、12gの水酸化アンモニウムをフラスコに加え、ついでフラスコの内容物をろ過して凝集物を除去した。ポリマー粒子を含む得られたディスパージョンは35.7重量%の固形分、128nmの平均粒子直径、およびpH9.5を有していた。

#### 【0165】実施例2.15

800gの脱イオン水と3.0gの濃硫酸をフラスコに投入した。フラスコの内容物を窒素雰囲気下で85℃に加熱した。10gの脱イオン水中の3.0gの界面活性剤Aをフラスコに投入し、ついで12gの脱イオン水、1.0gの界面活性剤A、8.0gのブチルアクリレート、および28.0gのメチルメタアクリレートを混合して得られたME-1を加えた。ME-1の添加後、20gの脱イオン水中の2.4gの過硫酸ナトリウムをフラスコに加え、フラスコの内容物を10分間保持し、加えられたモノマーを重合させた。10分後、80gの脱イオン水、8.0gの界面活性剤A、27.0gのブチルアクリレート、255.0gのスチレン、および18.0gの精製ホスホエチルメタアクリレートを含むME-2を、85℃で、7.5g/分の速度でフラスコに加えた。ME-2の添加が終了したら、4.0gの水酸化アンモニウムおよび10gの脱イオン水をフラスコに加えた。ついで、80gの脱イオン水、8.0gの界面

活性剤A、72.0 gのブチルアクリレート、および228.0 gのメチルメタアクリレートを含むME-3を12.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-3の添加が終了したら、フラスコの内容物を85℃で15分間保持し、ついで室温に冷却した。ついで、10 gの水酸化アンモニウムをフラスコに加え、ついでフラスコの内容物をろ過して凝集物を除去した。ポリマー粒子を含む得られたディスパージョンは35.5重量%の固形分、125 nmの平均粒子直径、およびpH 9.0を有していた。

#### 【0166】実施例2.16

800 gの脱イオン水と0.7 gの濃硫酸をフラスコに投入した。フラスコの内容物を窒素雰囲気下で85℃に加熱した。10 gの脱イオン水中の3.0 gの界面活性剤Aをフラスコに投入し、ついで12 gの脱イオン水、1.0 gの界面活性剤A、8.0 gのブチルアクリレート、および28.0 gのメチルメタアクリレートを混合して得られたME-1を加えた。ME-1の添加後、20 gの脱イオン水中の2.4 gの過硫酸ナトリウムをフラスコに加え、フラスコの内容物を10分間保持し、加えられたモノマーを重合させた。10分後、80 gの脱イオン水、8.0 gの界面活性剤A、66.0 gのブチルアクリレート、216.0 gのメチルメタアクリレート、18.0 gの精製ホスホエチルメタアクリレート、および2.5 gの濃硫酸を含むME-2を、85℃で、7.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-2の添加が終了したら、4.0 gの水酸化アンモニウムおよび10 gの脱イオン水をフラスコに加えた。ついで、80 gの脱イオン水、8.0 gの界面活性剤A、72.0 gのブチルアクリレート、および228.0 gのメチルメタアクリレートを含むME-3を12.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-3の添加が終了したら、フラスコの内容物を85℃で15分間保持し、ついで室温に冷却した。ついで、10 gの水酸化アンモニウムを加え、ついでフラスコの内容物をろ過して凝集物を除去した。ポリマー粒子を含む得られたディスパージョンは36.8重量%の固形分、114 nmの平均粒子直径、およびpH 9.4を有していた。

#### 【0167】実施例2.17

800 gの脱イオン水と3.0 gの濃硫酸をフラスコに投入した。フラスコの内容物を窒素雰囲気下で85℃に加熱した。10 gの脱イオン水中の3.0 gの界面活性剤Aをフラスコに投入し、ついで12 gの脱イオン水、1.0 gの界面活性剤A、8.0 gのブチルアクリレート、および28.0 gのメチルメタアクリレートを混合して得られたME-1を加えた。ME-1の添加後、20 gの脱イオン水中の2.4 gの過硫酸ナトリウムをフラスコに加え、フラスコの内容物を10分間保持し、加えられたモノマーを重合させた。10分後、80 gの脱イオン水、8.0 gの界面活性剤A、66.0 gのブチ

ルアクリレート、207.6 gのメチルメタアクリレート、および26.4 gのホスホリル化カプロラクトン2-(メタアクリルオキシシロキシ)エチルエステルを含むME-2を、85℃で、7.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-2の添加が終了したら、4.0 gの水酸化アンモニウムおよび10 gの脱イオン水をフラスコに加えた。ついで、80 gの脱イオン水、8.0 gの界面活性剤A、72.0 gのブチルアクリレート、および228.0 gのメチルメタアクリレートを含むME-3を12.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-3の添加が終了したら、フラスコの内容物を85℃で15分間保持し、ついで室温に冷却した。ついで、10 gの水酸化アンモニウムを加え、ついでフラスコの内容物をろ過して凝集物を除去した。ポリマー粒子を含む得られたディスパージョンは35.2重量%の固形分、118 nmの平均粒子直径、およびpH 7.5を有していた。

#### 【0168】実施例2.18

800 gの脱イオン水と3.0 gの濃硫酸をフラスコに投入した。フラスコの内容物を窒素雰囲気下で85℃に加熱した。10 gの脱イオン水中の3.0 gの界面活性剤Aをフラスコに投入し、ついで12 gの脱イオン水、1.0 gの界面活性剤A、8.0 gのブチルアクリレート、および28.0 gのメチルメタアクリレートを混合して得られたME-1を加えた。ME-1の添加後、20 gの脱イオン水中の2.4 gの過硫酸ナトリウムをフラスコに加え、フラスコの内容物を10分間保持し、加えられたモノマーを重合させた。10分後、80 gの脱イオン水、8.0 gの界面活性剤A、66.0 gのブチルアクリレート、213.9 gのメチルメタアクリレート、および20.1 gのホスホリル化ヒドロキシブチルメタアクリレートを含むME-2を、85℃で、7.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-2の添加が終了したら、4.0 gの水酸化アンモニウムおよび10 gの脱イオン水をフラスコに加えた。ついで、80.0 gの脱イオン水、8.0 gの界面活性剤A、72.0 gのブチルアクリレート、および228.0 gのメチルメタアクリレートを含むME-3を12.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-3の添加が終了したら、フラスコの内容物を85℃で15分間保持し、ついで室温に冷却した。ついで、10 gの水酸化アンモニウムを加え、ついでフラスコの内容物をろ過して凝集物を除去した。ポリマー粒子を含む得られたディスパージョンは35.6重量%の固形分、131 nmの平均粒子直径、およびpH 8.0を有していた。

#### 【0169】実施例2.19

800 gの脱イオン水と3.0 gの濃硫酸をフラスコに投入した。フラスコの内容物を窒素雰囲気下で85℃に加熱した。10 gの脱イオン水中の3.0 gの界面活性剤Aをフラスコに投入し、ついで12 gの脱イオン水、

1.0 gの界面活性剤A、8.0 gのブチルアクリレート、および28.0 gのメチルメタアクリレートを混合して得られたME-1を加えた。ME-1の添加後、20 gの脱イオン水中の2.4 gの過硫酸ナトリウムをフラスコに加え、フラスコの内容物を10分間保持し、加えられたモノマーを重合させた。10分後、80 gの脱イオン水、8.0 gの界面活性剤A、66.0 gのブチルアクリレート、207.0 gのメチルメタアクリレート、および27.0 gのモノホスホエチルメタアクリレートを含むME-2を、85℃で、7.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-2の添加が終了したら、4.0 gの水酸化アンモニウムおよび10 gの脱イオン水をフラスコに加えた。ついで、80 gの脱イオン水、8.0 gの界面活性剤A、72.0 gのブチルアクリレート、および228.0 gのメチルメタアクリレートを含むME-3を12.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-3の添加が終了したら、フラスコの内容物を85℃で15分間保持し、ついで室温に冷却した。ついで、10 gの水酸化アンモニウムを加え、ついでフラスコの内容物をろ過して凝集物を除去した。ポリマー粒子を含む得られたディスパージョンは34.1重量%の固形分、116 nmの平均粒子直径、およびpH 8.7を有していた。

#### 【0170】実施例2.20

800 gの脱イオン水と3.0 gの濃硫酸をフラスコに投入した。フラスコの内容物を窒素雰囲気下で85℃に加熱した。10 gの脱イオン水中の3.0 gの界面活性剤Aをフラスコに投入し、ついで12 gの脱イオン水、1.0 gの界面活性剤A、8.0 gのブチルアクリレート、および28.0 gのメチルメタアクリレートを混合して得られたME-1を加えた。ME-1の添加後、20 gの脱イオン水中の2.4 gの過硫酸ナトリウムをフラスコに加え、フラスコの内容物を10分間保持し、加えられたモノマーを重合させた。10分後、80 gの脱イオン水、8.0 gの界面活性剤A、66.0 gのブチルアクリレート、213.0 gのメチルメタアクリレート、3.0 gのアリルメタアクリレート、および18.0 gの精製ホスホエチルメタアクリレートを含むME-2を、85℃で、7.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-2の添加が終了したら、4.0 gの水酸化アンモニウムおよび10 gの脱イオン水をフラスコに加えた。ついで、80 gの脱イオン水、8.0 gの界面活性剤A、72.0 gのブチルアクリレート、および228.0 gのメチルメタアクリレートを含むME-3を12.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-3の添加が終了したら、フラスコの内容物を85℃で15分間保持し、ついで室温に冷却した。ついで、10 gの水酸化アンモニウムを加え、ついでフラスコの内容物をろ過して凝集物を除去した。ポリマー粒子を含む得られたディスパージョンは35.5重量%の固形分、123 nmの平均粒子直

径、およびpH 8.9を有していた。

#### 【0171】実施例2.21

800 gの脱イオン水と3.0 gの濃硫酸をフラスコに投入した。フラスコの内容物を窒素雰囲気下で85℃に加熱した。10 gの脱イオン水中の3.0 gの界面活性剤Aをフラスコに投入し、ついで12 gの脱イオン水、1.0 gの界面活性剤A、8.0 gのブチルアクリレート、および28.0 gのメチルメタアクリレートを混合して得られたME-1を加えた。ME-1の添加後、20 gの脱イオン水中の2.4 gの過硫酸ナトリウムをフラスコに加え、フラスコの内容物を10分間保持し、加えられたモノマーを重合させた。10分後、40 gの脱イオン水、4.0 gの界面活性剤A、33.0 gのブチルアクリレート、104.9 gのメチルメタアクリレート、1.5 gのアリルメタアクリレート、および10.6 gの未精製ホスホエチルメタアクリレートを含むME-2を、85℃で、7.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-2の添加が終了したら、4.0 gの水酸化アンモニウムおよび10 gの脱イオン水をフラスコに加えた。ついで、120 gの脱イオン水、12.0 gの界面活性剤A、108.0 gのブチルアクリレート、および342.0 gのスチレンを含むME-3を12.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-3の添加が終了したら、フラスコの内容物を85℃で15分間保持し、ついで室温に冷却した。ついで、10 gの水酸化アンモニウムをフラスコに加え、ついでフラスコの内容物をろ過して凝集物を除去した。ポリマー粒子を含む得られたディスパージョンは34.6重量%の固形分、120 nmの平均粒子直径、およびpH 8.8を有していた。

#### 【0172】比較例

ホスホラス酸基を有するポリマー粒子を含む比較例の水性ディスパージョンが、2よりも大きなpHでホスホラス酸モノマーの水性エマルジョン重合により調製された。比較例のディスパージョンは実施例2.1から2.21の水性ディスパージョンを調製したものと同一反応器で調製された。

#### 【0173】比較例C.1

1800 gの脱イオン水をフラスコに投入し、窒素雰囲気下で80℃に加熱した。10 gの脱イオン水中の11.8 gのラウリル硫酸ナトリウム(SLS)の混合物をフラスコに投入し、ついで60 gの脱イオン水中の6.0 gの過硫酸ナトリウムの混合物を加えた。過硫酸ナトリウム溶液を加えた後、520.0 gの脱イオン水、53.6 gのSLS、330 gのブチルアクリレート、1110.0 gのメチルメタアクリレート、15.0 gのアクリル酸、および45.0 gの未精製ホスホエチルメタアクリレートを混合して得られたME-1を80℃で、18.3 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-1の添加が終了したら、フラスコの内容物を85℃で15分間保持し、ついで室温に冷却した。ついで、2

5 gの水酸化アンモニウムを加え、ついでフラスコの内容物をろ過して凝集物を除去した。ポリマー粒子を含む得られた比較のディスパージョンは37.1重量%の固形分、73 nmの平均粒子直径、およびpH 8.1を有していた。

#### 【0174】比較例C. 2

800 gの脱イオン水をフラスコに投入し、窒素雰囲気下で85℃に加熱した。10 gの脱イオン水中の3.0 gの界面活性剤Aをフラスコに投入し、ついで12 gの脱イオン水、1.0 gの界面活性剤A、7.9 gのブチルアクリレート、27.7 gのメチルメタアクリレート、および0.4 gのメタアクリル酸を混合して得られたME-1を加えた。ME-1の添加後、20 gの脱イオン水中の2.4 gの過硫酸ナトリウムをフラスコに加え、フラスコの内容物を10分間保持し、加えられたモノマーを重合させた。10分後、170 gの脱イオン水、16.0 gの界面活性剤A、124.1 gのブチルアクリレート、416.3 gのメチルメタアクリレート、5.6 gのメタアクリル酸、および18.0 gの精製ホスホエチルメタアクリレートを含むME-2を、85℃で、7.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-2の添加が終了したら、フラスコの内容物を85℃で15分間保持し、ついで室温に冷却した。ついで、11 gの水酸化アンモニウムをフラスコに加え、ついでフラスコの内容物をろ過して凝集物を除去した。ポリマー粒子を含む得られた比較のディスパージョンは34.9重量%の固形分、110 nmの平均粒子直径、およびpH 8.4を有していた。得られた比較の水性ポリマーディスパージョンは2.45の、第2のホスホラス酸基当量対第1のホスホラス酸基当量比率を有していた。

#### 【0175】比較例C. 3

フラスコに800 gの脱イオン水を加え、窒素雰囲気下で85℃に加熱した。10 gの脱イオン水中の3.0 gの界面活性剤Aをフラスコに投入し、ついで12 gの脱イオン水、1.0 gの界面活性剤A、8.0 gのブチルアクリレート、および28.0 gのメチルメタアクリレートを含むME-1を加えた。ME-1の添加後、20 gの脱イオン水中の2.4 gの過硫酸ナトリウムをフラスコに加え、フラスコの内容物を10分間保持し、モノマーを重合させた。10分後、80 gの脱イオン水、8.0 gの界面活性剤A、96.0 gのエチルアクリレート、186.0 gのメチルメタアクリレート、および

18.0 gの精製ホスホエチルメタアクリレートを含むME-2を、85℃で、7.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-2の添加が終了したら、80 gの脱イオン水、8.0 gの界面活性剤A、72.0 gのブチルアクリレート、および228.0 gのメチルメタアクリレートを含むME-3を12.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-3の添加が終了したら、反応系を85℃で15分間保持し、ついで室温に冷却した。ついで、12 gの水酸化アンモニウムをフラスコに加え、ついでフラスコの内容物をろ過して凝集物を除去した。ポリマー粒子を含む得られた比較のディスパージョンは36.5重量%の固形分、112 nmの平均粒子直径、およびpH 9.9を有していた。

#### 【0176】比較例C. 4

フラスコに800 gの脱イオン水を加え、窒素雰囲気下で85℃に加熱した。10 gの脱イオン水中の3.0 gの界面活性剤Aをフラスコに投入し、ついで12 gの脱イオン水、1.0 gの界面活性剤A、8.0 gのブチルアクリレート、および28.0 gのメチルメタアクリレートを混合して得られたME-1を加えた。ME-1の添加後、20 gの脱イオン水中の2.4 gの過硫酸ナトリウムをフラスコに加え、フラスコの内容物を10分間保持し、モノマーを重合させた。10分後、170 gの脱イオン水、16.0 gの界面活性剤A、124.0 gのブチルアクリレート、422.0 gのメチルメタアクリレート、および18.0 gの精製ホスホエチルメタアクリレートを含むME-2を、85℃で、7.5 g/分の速度でフラスコに加えた。ME-2の添加が終了したら、フラスコの内容物を85℃で15分間保持し、ついで室温に冷却した。ついで、16 gの水酸化アンモニウムをフラスコに加え、ついでフラスコの内容物をろ過して凝集物を除去した。ポリマー粒子を含む得られた比較のディスパージョンは34.8重量%の固形分、106 nmの平均粒子直径、およびpH 10.0を有していた。表2.1において、ホスホラス酸モノマーの重合のpH値が示される。pH値はホスホラス酸モノマーを含むモノマーエマルジョンの添加および重合の前後において測定された。表はホスホラス酸モノマーのタイプも示し、ホスホラス酸モノマーが精製されて遊離のリン酸が除去された場合にはその旨が示された。

#### 【0177】

#### 【表2】

表 2.1 ホスホラス酸モノマーの重合のためのプロセスpH値

	プロセスpH (最初/最後)	ホスホラス酸モノマー
実施例 2.1	1.5/1.5	精製 PEM
実施例 2.2	1.7/1.6	精製 PEM
実施例 2.3	1.5/1.5	精製 PEM
実施例 2.4	1.5/1.5	精製 PEM
実施例 2.5	1.5/1.5	精製 PEM
実施例 2.6	1/1	精製 PEM
実施例 2.7	1/1	精製 PEM
実施例 2.8	1/1	精製 PEM
実施例 2.9	1/1	未精製 PEM
実施例 2.10	1/1	精製 PEM
実施例 2.11	1/1	精製 PEM
実施例 2.12	1/1	精製 PEM
実施例 2.13	0.8/0.8	精製 PEM
実施例 2.14	1/1	精製 PEM
実施例 2.15	1/1	精製 PEM
実施例 2.16	1.5/1	精製 PEM
実施例 2.17	1/1	ホスホリル化カプロラクトン- 2-(メタアクリロイルオキシ)エチルエステル
実施例 2.18	1/1	ホスホリル化ヒドロキシブチル メタアクリレート
実施例 2.19	1/1	モノホスホノエチル メタアクリレート
実施例 2.20	1/1	精製 PEM
実施例 2.21	1/1	未精製 PEM
比較例 C.1	7.5/2.2	未精製 PEM
比較例 C.2	7.5/2.2	精製 PEM
比較例 C.3	7.5/2.1	精製 PEM
比較例 C.4	7.5/2.2	精製 PEM

PEM = ホスホエチル メタアクリレート

【0178】吸着されたポリマー粒子を有する複合体粒子の調製

顔料粒子ディスパージョンの調製

133.0gの水、8.9gのTamol 731A分散剤(Tamolはロームアンドハースカンパニーの登録商標である)、10gのColloid 643分散剤(ColloidはAllied Colloids社の登録商標である)、および5gの28%NH<sub>3</sub>の混合物を粉砕ポット中に入れた。粉砕ポットの内容物をディスクブレードを取り付けたPremier Mill分散機で混合した。粉砕ポットには553.5gのTi-Pure R-706二酸化チタン(Ti-PureはE. I. DuPont de Nemours and Companyの登録商標である)が加えられ、2000rpmで20分間粉砕され、二酸化チタン粒子ディスパージョンを調製した。

【0179】実施例2.1a 複合体粒子を含む水性組成物

16.8gの上記で調製された二酸化チタン粒子ディスパージョンおよび0.4gの28%水酸化アンモニウムを、23.2gの実施例2.1の水性ディスパージョンに、攪拌下に滴下することにより、複合体粒子を含む水

性組成物を調製した。得られた水性組成物をローラーの上に少なくとも12時間置いた後、コーティング組成物に配合した。得られた水性組成物は固形分51.3重量%、および8よりも大きなpHを有していた。複合体粒子は63.1重量%の二酸化チタン粒子、および36.9重量%のポリマー粒子を含んでいた。

【0180】実施例2.2a 複合体粒子を含む水性組成物

40gの上記で調製された二酸化チタン粒子ディスパージョンを、53.9gの実施例2.2の水性ディスパージョンと2.8gの水との混合物に、攪拌下に滴下することにより、複合体粒子を含む水性組成物を調製した。得られた水性組成物をローラーの上に少なくとも12時間置いた後、コーティング組成物に配合した。

【0181】実施例2.4a 複合体粒子を含む水性組成物

38gの上記で調製された二酸化チタン粒子ディスパージョンを、48.8gの実施例2.4の水性ディスパージョンと3.8gの水との混合物に、攪拌下に滴下することにより、複合体粒子を含む水性組成物を調製した。得られた水性組成物をローラーの上に少なくとも12時間置いた後、コーティング組成物に配合した。

【0182】実施例2.5a 複合体粒子を含む水性組成物

38gの上記で調製された二酸化チタン粒子ディスパージョンを、49.2gの実施例2.5の水性ディスパージョンと2.4gの水との混合物に、攪拌下に滴下することにより、複合体粒子を含む水性組成物を調製した。得られた水性組成物をローラーの上に少なくとも12時間置いた後、コーティング組成物に配合した。

【0183】実施例2.8a 複合体粒子を含む水性組成物

40gの上記で調製された二酸化チタン粒子ディスパージョンを、51.4gの実施例2.8の水性ディスパージョンと5.3gの水との混合物に、攪拌下に滴下することにより、複合体粒子を含む水性組成物を調製した。得られた水性組成物をローラーの上に少なくとも12時間置いた後、コーティング組成物に配合した。

【0184】比較例C.1a 比較複合体粒子を含む比較水性組成物

比較例C.1の水性ディスパージョンを使用した複合体粒子を含む比較の水性組成物が調製された。これらの比較のポリマー粒子は2以上のpHでの重合プロセスにより調製された。16.8gの上記で調製された二酸化チタン粒子ディスパージョンおよび0.40gの28%水酸化アンモニウムを、23.33gの比較実施例C.1の水性ディスパージョンに、攪拌下に滴下することにより、比較の水性組成物を調製した。得られた比較の複合体粒子を含む水性組成物をローラーの上に少なくとも12時間置いた後、コーティング組成物に配合した。得られた比較例C.1aの比較の複合体粒子組成物は固形分53.7重量%、および8以上のpHを有していた。複合体粒子は60.2重量%の二酸化チタン粒子、および39.8重量%のポリマー粒子を含んでいた。

【0185】顔料粒子ディスパージョンの調製

133.0gの水、8.9gのTamol 731A分散剤（Tamolはロームアンドハースカンパニーの登録商標である）、10gのColloid 643分散剤（ColloidはAllied Colloids社の登録商標である）、および5gの28%NH<sub>3</sub>の混合物を粉砕ポット中に入れた。粉砕ポットの内容物をディスクブレードを取り付けたPremier Mill分散機で混合した。粉砕ポットには553.5gのTi-Pure R-706二酸化チタンが加えられ、2000rpmで20分間粉砕され、二酸化チタン粒子ディスパージョンを調製した。

【0186】比較例C.2a 比較複合体粒子を含む比較水性組成物

40.0gの上記で調製された二酸化チタン粒子ディスパージョンを、53.7gの比較実施例C.2の水性ディスパージョンと2.9gの水との混合物に、攪拌下に滴下することにより、複合体粒子を含む比較水性組成物

を調製した。得られた水性組成物をローラーの上に少なくとも12時間置いた後、コーティング組成物に配合した。

【0187】比較例C.3a 比較複合体粒子を含む比較水性組成物

40.0gの上記で調製された二酸化チタン粒子ディスパージョンを、51.2gの比較実施例C.3の水性ディスパージョンと5.4gの水との混合物に、攪拌下に滴下することにより、複合体粒子を含む比較水性組成物を調製した。得られた水性組成物をローラーの上に少なくとも12時間置いた後、コーティング組成物に配合した。

【0188】比較例C.4a 比較複合体粒子を含む比較水性組成物

38.0gの上記で調製された二酸化チタン粒子ディスパージョンを、49.9gの比較実施例C.4の水性ディスパージョンと2.7gの水との混合物に、攪拌下に滴下することにより、複合体粒子を含む比較水性組成物を調製した。得られた水性組成物をローラーの上に少なくとも12時間置いた後、コーティング組成物に配合した。

【0189】比較例C.5 二酸化チタン粒子および比較ポリマー粒子を含む比較ディスパージョン

二酸化チタン粒子および比較ポリマー粒子を含む比較ディスパージョンが調製された。比較ポリマー粒子は二酸化チタン粒子に吸着せず、共有結合もしないので、比較ディスパージョンは複合体粒子を含まない。

【0190】顔料粒子ディスパージョンの調製

133.0gの水、8.9gのTamol 731A分散剤（Tamolはロームアンドハースカンパニーの登録商標である）、10gのColloid 643分散剤（ColloidはAllied Colloids社の登録商標である）、および5gの28%NH<sub>3</sub>の混合物を粉砕ポット中に入れた。粉砕ポットの内容物をディスクブレードを取り付けたPremier Mill分散機で混合した。粉砕ポットには553.5gのTi-Pure R-706二酸化チタンが加えられ、2000rpmで20分間粉砕され、二酸化チタン粒子ディスパージョンを調製した。

【0191】比較ディスパージョンの調製

140gの上記で調製された二酸化チタン粒子ディスパージョンを、155.4gのRhoplex SG-20ポリマー（ロームアンドハースカンパニー製）に、攪拌下に滴下することにより、比較ディスパージョンを調製した。Rhoplex SG-20ポリマーは固形分45.5重量%、平均粒子直径150nmで提供される。

【0192】実施例3 コーティング組成物および比較コーティング組成物の調製

表3.1に記載された成分を記載された順番で加えるこ

とにより、2および30顔料体積濃度（PVC）で、実施例1.1の複合体粒子を含む2つのコーティング組成物が調製された。

【0193】  
【表3】

表 3.1 2 PVCおよび30 PVCでのコーティング組成物

	実施例 3.1	実施例 3.2
実施例 1.1a	9.55 g	143.29 g
実施例 1.1のイソシアネート官能性ポリマー粒子ディスパージョン	107.46 g	-
テキサノール™造膜助剤	3.33 g	2.38 g
Natrosol™ 250HR 増粘剤 (2.5%水性溶液)	12.24 g	12.24 g
水	-	16.77 g
水酸化アンモニウム (28%)	0.49 g	0.49 g
Supronil™ HK Black Liquid	0.49 g	0.49 g
PVC	2	30

【0194】テキサノールはイーストマンケミカルの登録商標である。これらの2つのコーティング組成物、実施例3.1-3.2はついで表3.2に示された種々の比率で混合され、いくつかの異なる顔料体積濃度のコー

ティング組成物が調製された。  
【0195】  
【表4】

表 3.2 - 実施例 3.1および3.2からのコーティング組成物

	実施例 3.3	実施例 3.4	実施例 3.5	実施例 3.6
実施例 3.1	36.52 g	33.59 g	21.91 g	7.30 g
実施例 3.2	5.36 g	8.93 g	23.22 g	41.07 g
PVC	5	7	15	25

【0196】実施例1.2aの複合体粒子を15PVCで含むコーティング組成物が調製された。最初に、41.6gのRhoplex AC-261ポリマーディスパージョン、1.92gのSupronil HK Black Liquid、2.4gのテキサノール造膜助剤、64.8gの水、および50gの2.5重量%Natrosol（登録商標）250HR増粘剤（ハーキュレス社製）の水性溶液を、ベンチトップスターラーで

撹拌しながら混合することによりマスター配合物を調製した。ついで、実施例1.2aの複合体粒子ディスパージョンをマスター配合物と混合し、実施例3.7のコーティング組成物を調製した。マスター配合物から、表3.3に示された成分を含むクリアコーティングも調製された。

【0197】  
【表5】

表 3.3 - 15 PVCのコーティング組成物および透明コーティング組成物

	透明コーティング組成物	実施例 3.7
実施例 1.2a	-	36.05 g
Rhoplex™ AC-261 ポリマーディスパージョン	45.27 g	-
マスター配合物	69.0 g	34.81 g
PVC	0	15

【0198】実施例3.7のコーティング組成物およびクリアコーティング組成物を表3.4に示されたような種々の比率で混合し、いくつかの異なる顔料体積濃度の

コーティング組成物が調製された。  
【0199】  
【表6】

表 3.4 - 実施例 3.1 および 3.2 のブレンドからのコーティング組成物

	実施例 3.8	実施例 3.9	実施例 3.10	実施例 3.11
透明コーティング組成物	8.15 g	5.93 g	3.70 g	1.48 g
実施例 3.7	3.64 g	6.36 g	9.09 g	11.81 g
PVC	4	7	10	13

【0200】実施例 2. 1 a の複合体粒子を 16 PVC で含むコーティング組成物が調製された。最初に、564 g の Rhoplex AC-261 ポリマーディスパージョン、2.9 g の Supronil HK Black Liquid、35.0 g のテキサノール造膜助剤、102.5 g の水、および 67.7 g の Natrosol 250HR 増粘剤（3% 固形分水溶液）を、ベンチトップスターラーで撹拌しながら混合することによりマスター配合物を調製した。ついで、実施例 2 の複合体粒子ディスパージョンをマスター配合物と混合し、実施例 3. 12 のコーティング組成物を調製した。マスター配合物から、表 3. 5 に示された成分を含むクリアコーティングも調製された。

【0201】

【表 7】

表 3.5 - 16 PVC のコーティング組成物

	実施例 3.12
実施例 2.1a	40.46 g
マスター配合物	32.17 g
PVC	16

【0202】実施例 3. 12 の組成物およびマスター配合物を表 3. 6 に示されたような種々の比率で混合し、いくつかの顔料体積濃度のコーティング組成物が調製された。

【0203】

【表 8】

表 3.6 - 実施例 3.12 およびマスター配合物のブレンドからのコーティング組成物

	実施例 3.13	実施例 3.14	実施例 3.15	実施例 3.16	実施例 3.17
マスター配合物	57.85 g	42.21 g	34.24 g	27.45 g	13.35 g
実施例 3.12	22.15 g	37.80 g	45.77 g	52.55 g	66.66 g
PVC	4	7	8.6	10	13

【0204】表 3. 7 に記載された成分を記載された順番で加えることにより、2 および 30 顔料体積濃度（PVC）で、比較のコーティング組成物が調製された。

表 3.7 - 比較例コーティング組成物

	比較実施例 A.1	比較実施例 A.2
比較実施例 C.1a	8.82 g	132.27 g
Rhoplex™ SG-20 ポリマーディスパージョン	92.77 g	-
Texanol™ 造膜助剤	3.93 g	2.38 g
Natrosol™ 250HR 増粘剤 (2.5% 水性溶液)	12.24 g	12.24 g
水	24.73 g	27.79 g
水酸化アンモニウム (28%)	0.49 g	0.49 g
Supronil™ HK Black Liquid	0.49 g	0.49 g
PVC	2	30

【0206】比較実施例 A. 1 および A. 2 の比較コーティング組成物を表 3. 8 に示されたような種々の比率で混合し、いくつかの顔料体積濃度のコーティング組成

物が調製された。

【0207】

【表 10】

表 3.8 - 比較実施例 A.1 および A.2 のブレンドからの比較例コーティング組成物

	比較実施例 A.3	比較実施例 A.4	比較実施例 A.5	比較実施例 A.6
比較実施例 A.1	36.31 g	33.40 g	21.78 g	7.26 g
比較実施例 A.2	5.36 g	8.93 g	23.22 g	41.07 g
PVC	5	7	15	25

【0208】比較実施例 C. 2a の比較複合体粒子を 16 PVC で含む第 2 の比較コーティング組成物が調製された。最初に、564.0 g の Rhoplex AC-261 ポリマーディスパージョン、35.0 g のテキサノール造膜助剤、102.5 g の水、2.9 g の Supronil HK Black Liquid、および 67.7 g の Natrosol 250HR 増粘剤（3

% 固形分水溶液）を、ベンチトップスターラーで攪拌しながら混合することによりマスター配合物を調製した。ついで、比較実施例 C. 2a の複合体粒子ディスパージョンをマスター配合物と混合し、比較実施例 A. 7 のコーティング組成物を調製した。

【0209】

【表 11】

表 3.9 - 15 PVC の比較例コーティング組成物

	比較実施例 A.7
比較実施例 C.2a	40.46 g
マスター配合物	32.17 g
PVC	16

【0210】比較実施例 A. 7 およびマスター配合物を表 3. 10 に示されたような種々の比率で混合し、いくつかの顔料体積濃度のコーティング組成物が調製され

た。

【0211】

【表 12】

表 3.10 - 比較実施例 A.7 およびマスター配合物のブレンドからの比較例コーティング組成物

	比較実施例 A.8	比較実施例 A.9	比較実施例 A.10	比較実施例 A.11
マスター配合物	57.9 g	42.2 g	27.5 g	13.4 g
比較実施例 A.7	22.2 g	37.8 g	52.6 g	66.7 g
PVC	4	7	10	13

【0212】実施例 3. 18 および比較実施例 A. 12 329.8 g の Rhoplex AC-261 ポリマーディスパージョン、1.7 g の Supronil HK Black Liquid、27.7 g のテキサノール造膜助剤、58.2 g の水、および 42.6 g の Natrosol 250HR 増粘剤（2.5% 固形分水溶液）を、ベンチトップスターラーで攪拌しながら混合す

ることによりマスター配合物を調製した。ついで、実施例 2. 8a の水性組成物をマスター配合物と混合し、実施例 3. 18 のコーティング組成物を調製した。比較例 C. 3a の比較水性組成物から比較コーティング組成物が調製された。

【0213】

【表 13】

表 3.5 - コーティング組成物および比較例コーティング組成物の調製

	実施例 3.18	比較実施例 A.12
マスター配合物	35.2 g	35.2 g
実施例 2.8a	45.0 g	
比較実施例 C.3a		45.0 g
PVC	16	16

【0214】実施例 3. 19 および比較実施例 A. 13 659.6 g の Rhoplex AC-261 ポリマーディスパージョン、3.42 g の Supronil H

K Black Liquid、41.55 g のテキサノール造膜助剤、116.4 g の水、および 85.2 g の Natrosol 250HR 増粘剤（2.5% 固形

分水溶液)を、ベンチトップスターラーで攪拌しながら混合することによりマスター配合物を調製した。ついで、実施例2.3の水性組成物をマスター配合物と混合し、実施例3.19のコーティング組成物を調製した。

比較例A.13の比較水性組成物から比較コーティング組成物が調製された。

【0215】

【表14】

表 3.6 - コーティング組成物および比較例コーティング組成物の調製

	実施例 3.19	比較実施例 A.13
マスター配合物	36.53 g	36.53 g
実施例 2.2a	50.0 g	
比較実施例 C.2a		50.0 g
PVC	16	16

【0216】実施例3.20-3.21および比較実施例A.14

372.7gのRhoplex AC-261ポリマーディスパージョン、1.90gのSupronil HK Black Liquid、23.15gのテキサノール造膜助剤、67.72gの水、および44.72gのNatrosol 250HR増粘剤(2.5%固形分水溶液)を、ベンチトップスターラーで攪拌しながら

混合することによりマスター配合物を調製した。ついで、実施例2.4aおよび実施例2.5aの水性組成物をそれぞれマスター配合物と混合し、実施例3.20および実施例3.21のコーティング組成物を調製した。比較例C.4aの比較水性組成物から比較コーティング組成物が調製された。

【0217】

【表15】

表 3.7 - コーティング組成物および比較例コーティング組成物の調製

	実施例 3.20	実施例 3.21	比較実施例 A.14
マスター配合物	32.2 g	32.2 g	32.2 g
実施例 2.4a	40.0 g		
実施例 2.5a		40.0 g	
比較実施例 C.4a			40.0 g
PVC	16	16	16

【0218】実施例4 コーティングされたサンプルの調製および評価

コーティングされたサンプルの調製

コーティングされたサンプルが、バードブレード(ME Dインダストリー)でOpacity Chart(The Leneta Company Form 3 B)に76ミクロン(3ミル)厚の湿潤フィルムのコーティング組成物を塗布し、湿潤フィルムを20℃、20%相対湿度で少なくとも12時間乾燥することにより調製された。

【0219】散乱係数の決定

コーティングされたサンプルのY反射率が、チャートの黒色部分について、Pacific Scientific

ic Colorguard 比色計(Gardner Ineotec)で測定された。報告されたY-反射率は3回の測定の平均値である。散乱係数は以下の式により計算された。

$$S = 2.578 * Y / (1 - Y)^2$$

式中、YはY-反射率、係数の2.578は2PVCの散乱係数が1.000となるように決定された定数である。表4.1は2から30の範囲のPVC値のコーティング組成物および比較コーティング組成物について計算された散乱係数を示す。

【0220】

【表16】

表 4.1 - コーティング組成物および比較例コーティング組成物から調製されたコーティングの Y-反射率および散乱係数

コーティング組成物	Y-反射率	散乱係数	PVC	備考
実施例 3.1	0.2310	1.000	2	実施例 1.1a
実施例 3.3	0.3720	2.432	5	
実施例 3.4	0.4315	3.441	7	
実施例 3.5	0.5685	7.771	15	
実施例 3.6	0.6530	13.98	25	
実施例 3.2	0.6710	15.96	30	
実施例 3.8	0.4150	3.126	4	実施例 1.2a
実施例 3.9	0.5080	5.410	7	
実施例 3.10	0.5668	7.786	10	
実施例 3.11	0.6030	9.863	13	
実施例 3.7	0.6160	10.77	15	
実施例 3.13	0.398	1.098	4	実施例 2.1a
実施例 3.14	0.491	1.895	7	
実施例 3.15	0.520	2.267	8.6	
実施例 3.16	0.547	2.666	10	
実施例 3.17	0.585	3.397	13	
実施例 3.12	0.611	4.038	16	
比較実施例 A.1	0.2300	1.000	2	比較例 C.1a
比較実施例 A.3	0.3790	2.533	5	
比較実施例 A.4	0.4300	3.412	7	
比較実施例 A.5	0.5220	5.889	15	
比較実施例 A.6	0.5640	7.648	25	
比較実施例 A.2	0.5660	7.748	30	
比較実施例 A.8	0.396	1.095	4	比較例 C.2a
比較実施例 A.9	0.482	1.796	7	
比較実施例 A.10	0.532	2.429	10	
比較実施例 A.11	0.565	2.986	13	
比較実施例 A.7	0.589	3.487	16	

【0221】表4.1中のコーティングにおける二酸化チタン粒子により提供される隠蔽効果は、以下の式に散乱係数と二酸化チタンの顔料体積濃度を代入することにより決定される。

$$S = A * V * (1 - B * V^{1/3})$$

式中、Sは散乱係数、Vは二酸化チタンの顔料体積濃度、AおよびBは定数である。Bの値が、実施例1.1

a、実施例1.2a、実施例2aの複合体粒子、比較実施例C.2aの比較複合体粒子、および比較実施例C.5の二酸化チタン粒子を含むコーティングについて決定された。

【0222】

【表17】

表 4.2 - コーティング組成物および比較例コーティング組成物から調製されたコーティングのB値

コーティング組成物	B	備考
実施例 3.1-3.6	-0.07±0.06	実施例 1.1aの複合体粒子
実施例 3.7-3.11	0.099±0.035	実施例 1.2aの複合体粒子
実施例 3.12-3.17	0.08±0.01	実施例 2.1aの複合体粒子
比較実施例 A.1-A.6	0.22±0.01	比較実施例 C.1aの二酸化チタン粒子
比較実施例 A.7-A.11	0.17±0.005	比較実施例 C.2aの比較例複合体粒子
二酸化チタン粒子の文献値	0.23	TiPure™ 二酸化チタン粒子

【0223】表4.2の結果は、実施例3.1-3.17の本発明のコーティングは0.15以下のB値を有することを示している。これは、これらのコーティング中の二酸化チタン顔料粒子の散乱係数は、コーティングに

含まれる二酸化チタン粒子の顔料体積濃度と直線的ないし準直線的な関係を有することを示している。これに対し、比較例のコーティングは有意に低いレベルの隠蔽力を有する。比較例のコーティングに含まれる二酸化チタ

ンのB値は0.15よりも大きい。複合体粒子中に含まれない二酸化チタンを含むコーティングは最も大きいB値を示し、二酸化チタンの顕著なクラウディングと隠蔽効率の低下を示す。

【0224】Y-反射率が実施例3.18-2.21および比較例A.12-A.14から調製されたコーティングについて測定された。Y-反射率の0.2単位以上の相違は視覚的に識別可能であり、有意であると認められる。

【0225】実施例3.18および比較例A.12から調製されたコーティングのY-反射率はそれぞれ67.2および65.8と測定された。実施例3.18に含まれるポリマー粒子と、比較例A.12の比較ポリマー粒子は同じポリマー組成を有する。実施例3.18のポリマー粒子は本発明の低pHプロセスにより調製された。比較例A.12の比較ポリマー粒子は2以上のpHでの重合プロセスにより調製された。

【0226】実施例3.19および比較例A.13から調製されたコーティングのY-反射率はそれぞれ68.0および66.6と測定された。実施例3.19に含まれるポリマー粒子と、比較例A.13の比較ポリマー粒子は同じポリマー組成を有する。実施例3.19のポリ

マー粒子は本発明の低pHプロセスにより調製された。比較例A.13に含まれる比較ポリマー粒子は2以上のpHでの重合プロセスにより調製された。

【0227】実施例3.20、実施例3.21および比較例A.14から調製されたコーティングのY-反射率はそれぞれ67.1、67.0および66.3と測定された。実施例3.20および実施例3.21に含まれるポリマー粒子と、比較例A.14の比較ポリマー粒子は同じポリマー組成を有する。実施例3.20および実施例3.21のポリマー粒子は本発明の低pHプロセスにより調製された。比較例A.14に含まれる比較ポリマー粒子は2以上のpHでの重合プロセスにより調製された。

【0228】結果は、本発明の重合プロセスにより調製されたポリマー粒子は、2以上のpHを有する重合プロセスにより調製されたポリマー粒子を含む比較のコーティングよりも大きな隠蔽力を有することを示している。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は0、0.1、0.15、0.17及び0.23のB値を有するコーティングについての光散乱係数と顔料体積濃度との間の関係を示す図である。

【図1】

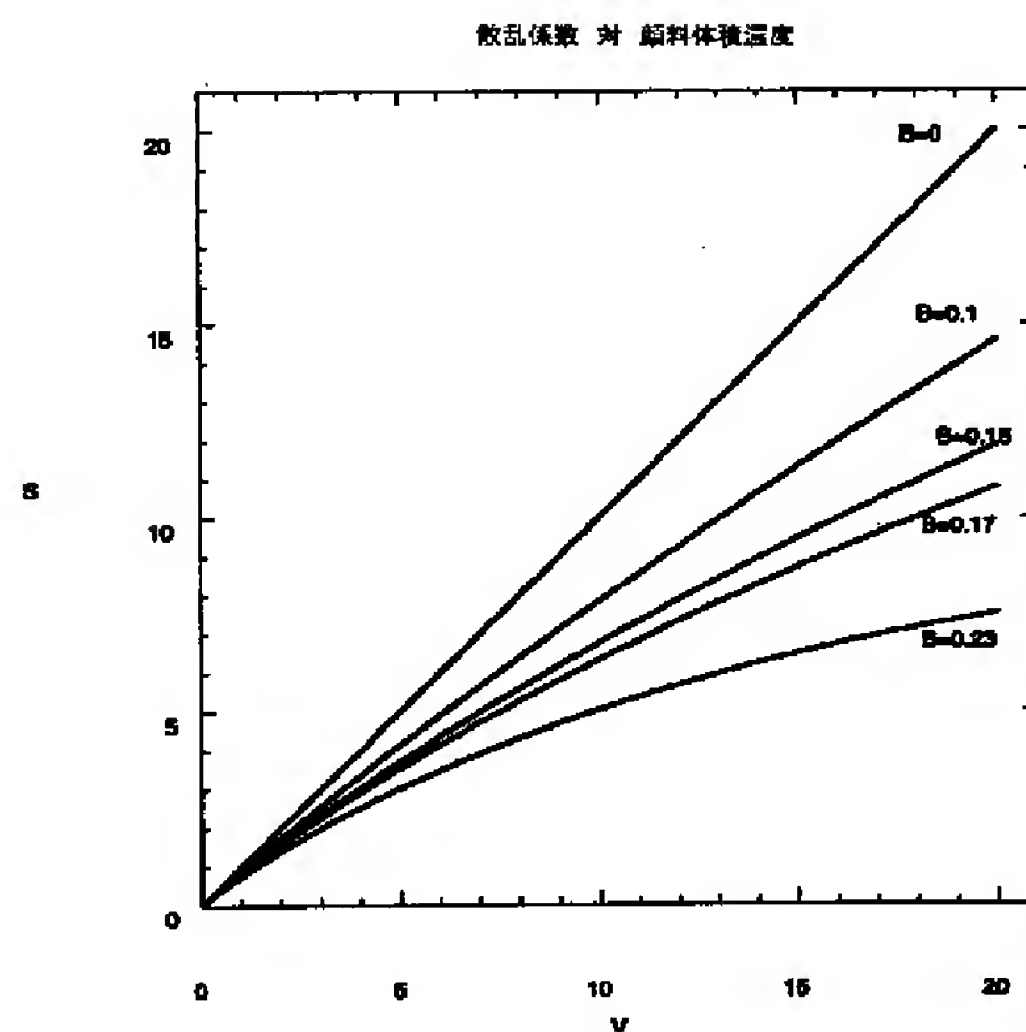


図 1

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 9 D 7/12

識別記号

F I

C 0 9 D 7/12

ターミナル (参考)

(31)優先権主張番号 60/318734  
(32)優先日 平成13年9月12日(2001. 9. 12)  
(33)優先権主張国 米国(US)  
(31)優先権主張番号 60/325382  
(32)優先日 平成13年9月26日(2001. 9. 26)  
(33)優先権主張国 米国(US)  
(31)優先権主張番号 60/337742  
(32)優先日 平成13年11月9日(2001. 11. 9)  
(33)優先権主張国 米国(US)  
(31)優先権主張番号 60/377975  
(32)優先日 平成14年5月7日(2002. 5. 7)  
(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 ジェームズ・キース・バードマン  
アメリカ合衆国ペンシルバニア州18054,  
グリーン・レーン, ウォールナット・スト  
リート・116  
(72)発明者 ウォード・トーマス・ブラウン  
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19454,  
ノース・ウェールズ, バーバラズ・コー  
ト・1203  
Fターム(参考) 4J037 AA08 CC12 CC16 DD05  
4J038 CA061 CB051 CC041 CD021  
CF021 CG001 CJ031 DA141  
DB001 DD001 DF001 DG001  
KA03 KA08 KA15 MA08 MA10  
NA01 NA04 NA11 NA12